

042205

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/5/2004

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年11月4日 (04.11.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/094683 A1(51)国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 2/06, 2/26

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/013281

(22)国際出願日: 2003年10月17日 (17.10.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願2003-113938 2003年4月18日 (18.04.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): JFEスチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 平章一郎 (TAIRA,Shoichiro) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 多田 雅毅 (TADA,Masaki) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 杉本 芳春 (SUGIMOTO,Yoshiharu)

[JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 名越 正泰 (NAGOSHI,Masayasu) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 河野 崇史 (KAWANO,Takashi) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 濱田 悅男 (HAMADA,Etsuo) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 安藤 聰 (ANDO,Satoru) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 大塚 真司 (OOTSUKA,Shinji) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 山下 正明 (YAMASHITA,Masaaki) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

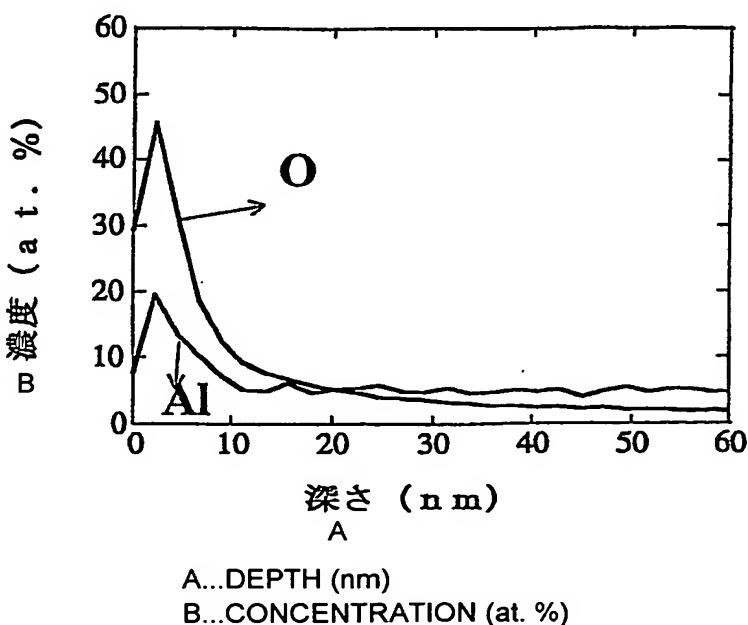
(74)代理人: 落合 寂一郎 (OCHIAI,Kenichiro); 〒100-0011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): BR, CA, CN, KR, MX, US.

(締葉有)

(54)Title: ZINC HOT DIP GALVANIZED STEEL PLATE EXCELLENT IN PRESS FORMABILITY AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54)発明の名称: プレス成形性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法



(57)Abstract: A zinc hot dip galvanized steel plate which comprises a plating layer consisting substantially of  $\eta$  phase and an oxide layer present on the surface of the plating layer, wherein the oxide layer has an average thickness of 10 nm or more and comprises a Zn-based oxide layer and an Al based oxide layer; and a method for producing the zinc hot dip galvanized steel plate, which comprises the steps of zinc hot dip galvanizing, skin pass rolling and oxidation treatment.

(57)要約: 溶融亜鉛めっき鋼板は実質的に $\eta$ 相からなるめっき層と前記めっき層表面に存在する酸化物層とを有する。前記酸化物層は、その平均厚さが10 nm以上である。前記酸化物層は、Zn系酸化物層とAl系酸化物層からなる。その製造方法は、溶融亜鉛めっき工程、調質圧延工程と酸化処理工程を有する。

WO 2004/094683 A1



(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

## 明細書

### プレス成形性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法

#### 技術分野

この発明は、プレス成形性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法に関するものである。

#### 背景技術

近年、防錆性の向上の観点から、自動車用パネル部品には亜鉛系めっき鋼板、特に溶融亜鉛系めっき鋼板の使用比率が増加している。溶融亜鉛系めっき鋼板には亜鉛めっき後に合金化処理を施したものと施さないものがあり、一般に前者は合金化溶融亜鉛めっき鋼板、後者は溶融亜鉛めっき鋼板と称される。通常、自動車用パネルに使用される溶融亜鉛系めっき鋼板は、溶接性および塗装性に優れている特性を生かして、溶融亜鉛めっき後に 500°C 程度に加熱して合金化処理を施した合金化溶融亜鉛めっき鋼板が使用されている。

また、さらなる防錆性の向上を目指し、自動車メーカーでは厚目付けの亜鉛系めっき鋼板に対する要望が強くなりつつあるが、前述した合金化溶融亜鉛めっき鋼板で厚目付け化を実施すると、合金化に長時間を要し、合金化不良いわゆる焼けムラが発生しやすく、逆にめっき層全体で合金化を完了させようとすると、過合金化となり、めっき一鋼板界面で脆い I 相が生成し、加工時にめっき剥離が発生しやすくなるため、厚目付けの合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造することは非常に困難である。

このため、厚目付け化には溶融亜鉛めっき鋼板が有効である。しかしながら、溶融亜鉛めっき鋼板を自動車用パネルにプレス成形する際には、前記合金化溶融亜鉛めっき鋼板と比較すると、金型との摺動抵抗が大きく、また表面の融点が低いことにより凝着を生じやすく、プレス割れが起こりやすいという問題がある。

このような問題を解決する手法として、特許文献 1：特開 2002-4019 号公報および特許文献 2：特開 2002-4020 号公報には、溶融亜鉛めっき鋼板の表面粗度を制御して、プレス成形時の型かじりを抑制する手法や、深絞り性を改善する手法が提案されている。しかしながら、このような溶融亜鉛めっき鋼板について詳細な検討を行ったところ、金

型との摺動距離が短い場合には、金型との凝着を抑制する効果があるものの、摺動距離が長くなるほどこの効果は小さくなり、摺動条件によっては改善効果が得られない。また、上記提案では、このような粗さを付与する手法として、スキンパス圧延のロール条件・圧延条件を制御する方法があげられているが、実際には、ロールに亜鉛が目詰まりを起こすため、溶融亜鉛めっき鋼板表面に所定の粗さを安定的に付与することは困難である。

また、特許文献 3：特開平 2-190483 号公報には、めっき表面に ZnO を主体とする酸化膜を形成した亜鉛めっき鋼板が提案されている。しかしながら、この技術を溶融亜鉛めっき鋼板に適用することは困難である。通常、溶融亜鉛めっき鋼板の製造の際には、亜鉛浴に浸漬した際に、過剰な Fe-Zn 合金化反応を抑制し、めっき密着性を確保するために、亜鉛浴中には微量な Al が添加されている。この微量に含まれる Al のために、溶融亜鉛めっき鋼板表面には Al 系酸化物が緻密に生成しているため、表面が不活性であり ZnO を主体とする酸化膜を形成することができない。仮に、このような酸化膜を緻密に生成した Al 系酸化物層の上層に付与したとしても、付与した酸化膜と下地との密着性が悪く十分な効果が得られないだけでなく、加工時にプレス金型に付着し、押しキズを作るなどプレス品への悪影響をもたらす問題がある。

この他にも、特許文献 4：特開平 3-191091 号公報には Mo 酸化物皮膜を、特許文献 5：特開平 3-191092 号公報には Co 系酸化物皮膜を、特許文献 6：特開平 3-191093 号公報には Ni 酸化物皮膜を、特許文献 7：特開平 3-191094 号公報には Ca 系酸化物皮膜を、表面に形成した亜鉛めっき鋼板が提案されているが、前述した ZnO 主体の酸化膜と同じ理由で、十分な効果を得ることができない。

特許文献 8：特開 2000-160358 号公報に Fe 系酸化物と Zn 系酸化物、Al 系酸化物からなる酸化皮膜を備えた亜鉛系めっき鋼板に関する技術が記載されている。前記と同様、溶融亜鉛めっき鋼板の場合、表面が不活性なため、初期に形成される Fe 酸化物が不均一となり、効果を得るために酸化物量が多く、酸化物の剥離などの課題が生じる。

## 発明の開示

本発明は、プレス成形時の摺動抵抗が小さく、安定して優れたプレス成形性を示す溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法を提供することを目的とする。

上記目的を達成するために、本発明は、実質的に $\eta$ 相からなるめっき層と前記めっき層表面に存在する酸化物層とを有し、前記酸化物層の平均厚さが10nm以上である溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。前記酸化物層は、10—200nmの平均厚さを有するのが望ましい。前記酸化物層は、原子濃度比で1を超えるZn/A1比を有するZn系酸化物層および原子濃度比で1未満のZn/A1比を有するA1系酸化物層からなる。

前記めっき層はその表面に凹部と凸部を有し、前記Zn系酸化物層が少なくともその凹部に存在するのが好ましい。

前記Zn系酸化物層は微細凹凸を有し、その微細凹凸は粗さ曲線の平均間隔(S)が1000nm以下、平均粗さ(Ra)が100nm以下であるのが好ましい。

前記Zn系酸化物層が微細凹凸を有し、前記Zn系酸化物層が凸部と、凸部から囲まれる不連続な凹部で形成される網目状構造を有するのが好ましい。

前記Zn系酸化物層はZn及びFeを含む酸化物を含み、1—50at%のFe/(Zn+Fe)で定義されるFe原子濃度比を有するのが望ましい。

前記Zn系酸化物層は、15%以上のめっき表面に占める面積率を有するのが望ましい。

上記の本発明の溶融亜鉛めっき鋼板において、前記Zn系酸化物層が、前記原子濃度比で4以上のZn/A1比を有するのが好ましい。この4以上のZn/A1比の場合には、以下であることがより好ましい。

- (A) 前記Zn系酸化物層が、70%以上のめっき表面に占める面積率を有する。
- (B) 前記Zn系酸化物層が、調質圧延により形成されるめっき表面の凹部と、凹部以外の凸部または平坦部に形成されている。
- (C) 前記Zn系酸化物層が、Zn及びFeを含む酸化物を含み、1—50at%のFe/(Zn+Fe)で定義されるFe原子濃度比を有する。
- (D) 前記Zn系酸化物層が微細凹凸を有し、前記Zn系酸化物層が凸部と、凸部から囲まれる不連続な凹部で形成される網目状構造を有する。

また、本発明は、実質的に $\eta$ 相からなるめっき層と前記めっき層表面に存在するFeを含むZn系酸化物層とを有し、前記Zn系酸化物層が1~50%のFe/(Fe+Zn)で定義されるFe原子比率を有する溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

上記のZn系酸化物層は、凸部と、凸部より囲まれる不連続な凹部で形成される網目

状構造からなる微細凹凸を有するのが好ましい。

上記Zn系酸化物層は、15%以上のめっき表面に占める面積率を有するのが好ましい。

また、本発明は、実質的にη相からなるめっき層と前記めっき層表面に存在するFeを含むZn系酸化物層とを有し、前記Zn系酸化物層が、凸部と、凸部より囲まれる不連続な凹部で形成される網目状構造からなる微細凹凸を有する溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

前記Zn系酸化物層は、10～1000nmの粗さ曲線の平均間隔(S)と4～100nmの平均粗さ(Ra)を有するのが好ましい。

前記Zn系酸化物層は、70%以上のめっき表面に占める面積率を有するのが好ましい。

前記Zn系酸化物層は、調質圧延により形成されるめっき表面の凹部以外の平坦部に形成されているのが好ましい。前記平坦部に形成されているZn系酸化物層は、10～500nmの粗さ曲線の平均間隔(S)と4～100nmの平均粗さ(Ra)を有するのが好ましい。

なお、本発明において、めっき表面に存在する「Zn系酸化物」とは、Zn系の酸化物だけでなく、Zn系の水酸化物を含んでいても良いし、すべてがZn系の水酸化物であってもよい。

次に、本発明は、溶融亜鉛めっき工程、調質圧延工程と酸化処理工程を有する溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。前記溶融亜鉛めっき工程は、鋼板に溶融亜鉛めっきを施し、溶融亜鉛めっき皮膜を形成する。前記調質圧延工程は、溶融亜鉛めっき皮膜が形成された鋼板を調質圧延する。前記酸化処理工程は、調質圧延された鋼板に、pH緩衝作用を有する酸性溶液に接触させ、水洗までの保持時間が1～30秒である酸化処理を行う。前記酸性溶液はFeイオンを1～200g/l含有するのが望ましい。

上記の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法は、前記調質圧延工程の前または後に、さらに、表面を活性化する活性化処理工程を有するのが好ましい。前記活性化処理工程は調質圧延する工程の前に行われるのがより好ましい。前記活性化処理工程は、pH11以上、50°C以上のアルカリ性溶液に1秒以上接触させることからなる。前記活性化処理工程

により、前記酸化処理工程の前の表面酸化物層に含まれるAl系酸化物がAl濃度として20 at%未満に制御される。

また、本発明は以下からなる溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する：

鋼板に溶融亜鉛めっきを施し、溶融亜鉛めっき皮膜を形成する溶融亜鉛めっき工程；

溶融亜鉛めっき皮膜が形成された鋼板を調質圧延する調質圧延工程；

調質圧延された鋼板に、pH緩衝作用を有し、5～200 g/lのFeイオンを含むpH1～3の酸性溶液に接触させ、水洗までの保持時間が1～30秒である酸化処理を行う酸化処理工程、

前記調質圧延工程の前または後に、表面を活性化する活性化処理工程。

更に、本発明は以下からなる溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する：

鋼板に溶融亜鉛めっきを施し、溶融亜鉛めっき皮膜を形成する溶融亜鉛めっき工程；

溶融亜鉛めっき皮膜が形成された鋼板を調質圧延する調質圧延工程；

調質圧延された鋼板に、pH緩衝作用を有し、pH1～5の酸性溶液に接触させ、水洗までの保持時間が1～30秒である酸化処理を行う酸化処理工程、

前記調質圧延工程の前または後に、表面を活性化する活性化処理工程。

### 図面の簡単な説明

図1は、摩擦係数測定装置を示す概略正面図である。

図2は、図1中のビード形状・寸法を示す概略斜視図である。

図3は、実施の形態2の表4における試料No.1の活性化処理後、酸化処理前の表面オージエプロファイルを示す図である。

図4は、実施の形態2の表4における試料No.1の活性化処理後、酸化処理前の表面オージエプロファイルを示す図である。

図5は、実施の形態2の表4における試料No.1の活性化処理後、酸化処理前の表面オージエプロファイルを示す図である。

## 発明を実施するための形態

### 実施の形態 1

本発明者らは、溶融亜鉛めっき鋼板表面に特有の Al 系酸化物とともに Zn 系酸化物を形成することにより、広範な摺動条件で良好なプレス性が得られることを知見した。これは次のような理由による。

前述したように、溶融亜鉛めっき鋼板表面には Al 系酸化物層が形成されていることから、プレス成形時の金型との凝着をある程度抑制することができる。このため、さらにプレス時の摺動特性を改善するためには、より厚い Al 系酸化物層を形成することは有効であると考えられるが、Al 系酸化物層を厚く成長させるためには、高温で長時間酸化させる必要があり、実用上困難であることに加え、この際に、徐々に Fe-Zn 合金化反応が進行し、めっき密着性を劣化させるという欠点がある。逆に、Zn 系酸化物層を形成させるためには、表面の Al 系酸化物層を完全に除去する必要があるため、この処理に長時間を要するという欠点がある。

一方、Al 系酸化物層を一部破壊し、新生面を露出させた後に、表面を酸化させる処理を行うと、この新生面上では Zn 系酸化物が形成され、またこの新生面上への Zn 系酸化物層は容易に付与できる。このようにして形成されためっき表面の酸化物層は Zn 系酸化物と Al 系酸化物とが共存し、これによりプレス金型との凝着抑制が強化されるため、広範な摺動条件で良好なプレス成形性を得ることができる。また、このような Zn 系酸化物層はめっき表面に形成した凹凸の少なくとも凹部に形成させることで摺動抵抗の低減効果があることがわかった。

また、このような酸化処理としては、溶融亜鉛めっき鋼板を酸性溶液に浸漬し、酸性溶液膜を鋼板表面に形成した後に、所定時間放置することで、Zn 系酸化物を効果的に形成できる。また、調質圧延後、アルカリ性溶液に接触させ、一部の Al 系酸化物層を破壊・溶解することで、さらに効果的に上記酸化物層を形成できる。

また、発明者らは、めっき表面に形成させる Zn 系酸化物に微細な凹凸を付与することにより、摺動性をさらに向上できることを見出した。ここで微細凹凸とは、粗さ曲線の平均粗さ Ra (以下、単に「Ra」とも記載する。) で 100 nm 以下、局部凹凸の平均間隔 S (以下、単に「S」とも記載する。) で、1000 nm 以下の表面粗さのことと、前記特許文献 1 および前記特許文献 2 に記載されている表面粗度 (Ra : 1 μm 前後) とは一桁以上小さいサイズである。従って、本発明における Ra などの粗さパラメータは、長

さがミリメートルオーダー以上の粗さ曲線について測定されるミクロン ( $\mu\text{m}$ ) オーダーかそれ以上の凹凸を定義する一般的な粗さパラメータと異なり、数ミクロン長さの粗さ曲線から算出されるものである。また、前記先行文献は、溶融亜鉛めっき鋼板表面の粗さを規定したものであり、本発明は、溶融亜鉛めっき鋼板表面に付与した酸化物層の粗さを規定するものである。

発明者らは、さらに Zn 系酸化物に微細な凹凸を付与するためには、Zn 系酸化物に Fe を含有させることができることを知見した。前記の酸性溶液膜を鋼板表面に形成した後に所定時間放置することにより Zn 系酸化物を付与する方法において、酸性溶液中に Fe を添加しておくことにより、Zn 系酸化物を Zn と Fe を含む酸化物として、該酸化物に効果的に微細凹凸を付与することができる。

溶融亜鉛めっき鋼板は、通常、微量の Al を含んだ亜鉛浴に浸漬することにより製造されるため、めっき皮膜は主として  $\gamma$  相からなり、また表層には、亜鉛浴に含まれている Al による Al 系酸化物層が形成された皮膜である。この  $\gamma$  相は、合金化溶融亜鉛めっき皮膜の合金相である  $\delta$  相、 $\delta'$  相と比較すると軟らかく、かつ融点が低いことから、凝着が発生しやすく、プレス成形時の摺動性に劣る。ただし、溶融亜鉛めっき鋼板の場合、表面に Al 系酸化物層が形成されていることにより、金型の凝着を抑制する効果がわずかに見られるため、特に金型との摺動距離が短い場合には、摺動特性の劣化が見られないことがある。しかしながら、この表面に形成されている Al 系酸化物層は薄いため、摺動距離が長くなると凝着が発生しやすくなり、広範な摺動条件で満足するプレス成形性を得ることができない。

このような溶融亜鉛めっき鋼板と金型との凝着を抑制するためには、表面に厚い酸化物層を形成することが有効である。このため、めっき鋼板表面に存在する Al 系酸化物層の一部を破壊し、酸化処理を行うことにより Zn 系酸化物層を形成し、最終的に Zn 系酸化物と Al 系酸化物が共存した酸化物層を形成することは溶融亜鉛めっき鋼板の摺動特性の向上に有効である。

この理由については明確ではないが、次のようなメカニズムにより摺動特性が向上していると推定できる。めっき鋼板表面に存在する Al 系酸化物層の一部を破壊し、新生面が露出した部分では反応が活性になり、Zn 系酸化物を容易に生成することができるのに対して、Al 系酸化物層が残存している部分では不活性であるため、酸化反応が進行しない。このうち Zn 系酸化物が形成される部分では、酸化膜厚を容易に制御できる

ため、摺動特性の向上に必要な酸化膜厚を付与することが可能である。実際のプレス成形時には、金型はこの Zn 系酸化物と Al 系酸化物とが存在した酸化物層に接触するが、摺動条件により Al 系酸化物層が削り取られ、凝着が生じやすい状況が発生しても、共存する Zn 系酸化物層が凝着の抑制効果を発揮することができるため、プレス成形性を向上することができる。

また、酸化膜厚を制御するにあたり、厚く生成させようとすると、Zn 系酸化物が存在する部分では厚くなり、逆に Al 系酸化物層が残存した部分では厚くならないため、めっき鋼板表面全体を見ると、酸化膜厚の厚い部分と薄い部分とが共存する厚さの不均一な酸化物層が形成されるが、前述したメカニズムと同じ理由で摺動性の向上を得ることができる。加えて、何らかの理由で薄い部分の一部で酸化物層の形成されていない部分が存在していたとしても、同様のメカニズムで摺動性の向上を得ることができる。

このめっき表層における酸化物層については、その平均厚さを 10nm 以上とすることにより良好な摺動性が得られるが、酸化物層の平均厚さを 20nm 以上とするとより効果的である。これは、金型と被加工物の接触面積が大きくなるプレス成形加工において、表層の酸化物層が摩耗した場合でも残存し、摺動性の低下を招くことがないためである。一方、摺動性の観点から酸化物層の平均厚さに上限はないが、厚い酸化物層が形成されると、表面の反応性が極端に低下し、化成処理皮膜を形成するのが困難になるため、200nm 以下とするのが望ましい。

なお、酸化物層の平均厚さは、Ar イオンスパッタリングと組み合わせたオージェ電子分光 (AES) により求めることができる。この方法においては、所定厚さまでスパッタした後、測定対象の各元素のスペクトル強度から相対感度因子補正により、その深さでの組成を求めることができる。このうち、酸化物に起因する O の含有率は、ある深さで最大値となった後（これが最表層の場合もある）、減少し、一定となる。O の含有率が最大値より深い位置で、最大値と一定値との和の 1/2 となる深さを、酸化物の厚さとする。

また、オージェ電子分光 (AES) での測定結果により、厚さの不均一な酸化物層の有無を判断することができる。これは、厚い部分が主として Zn 系酸化物からなり、薄い部分が Al 系酸化物からなることに起因するものであるが、これを表層での Zn/Al 比(at 比)により評価することができる。すなわち、Zn/Al 比が 1.0 を超える部分が厚い部分であり、Zn/Al 比が 1.0 以下の部分が薄い部分とするものである。また、この判断は、

任意の点について分析を実施し、1箇所でも Zn/Al 比が 1.0 以下の部分が存在すれば、厚さの不均一な酸化物層が形成していると判断できる。また、この厚い部分と薄い部分の存在割合については、特に規定しないが、薄い部分が多いと、酸化物の平均厚さが 10nm 未満となり、摺動性の改善効果が得られないため、平均厚さが本発明範囲内にあれば特性を満足することができる。

ここまで、Zn 系酸化物が存在する領域の形状について特に限定していないが、めっき表面に凹凸を形成させ、少なくともその凹部に Zn 系酸化物を存在させることで良好な摺動抵抗の低減効果があることが分かった。ここでめっき表面の凹部とは、Zn 酸化物の微細凹凸とは異なり、サイズとして例えば凹部を同面積の円に置き換えた場合の直径で数  $\mu\text{m}$ ～ $100 \mu\text{m}$  程度のマクロな凹凸のことである。

摺動抵抗が低減される理由は下記のように考えている。前述のごとく溶融亜鉛めっき表面には Al 系の酸化物層が存在するために摺動距離が短い場合には摺動抵抗は比較的低いが、長い摺動で摺動抵抗が増大する。長摺動条件では、冷延鋼板や合金化溶融亜鉛めっき鋼板と比較してやわらかく変形しやすい Zn の  $\eta$  層が主である溶融亜鉛めっきの場合、表面の凸部のみならず凹部の大部分もつぶされ摺動面積が大幅に増加するために摺動抵抗の増大が生じる。めっき表面の凹部に摺動抵抗低減効果の高い Zn 系酸化物を形成させることで、摺動面積の広がりを抑制することができ、長摺動における摺動抵抗の増大を低減することができる。

走査電子顕微鏡を用いて、加速電圧 1 kV 以下の電子線を用いることで酸化物層の厚さ分布を直接的に観察することができる（非特許文献 1 参照）。非特許文献 1：名越正泰、他 2 名、「極低加速走査電子顕微鏡でみた実材料表面」、表面技術、2003 年、54 卷、第 1 号、p.31-34

この方法により、酸化物の厚い部分と薄い部分を容易に区別できる二次電子像を得ることができ、画像処理などにより両者の存在割合を計算できる。本方法を用いて溶融亜鉛めっき鋼板に付与した酸化物の厚い部分の存在割合を評価した結果、酸化物の厚い部分が、面積率でめっき表面の少なくとも 15% 以上存在すれば摺動抵抗を下げる効果があることがわかった。摺動抵抗低減効果に酸化物の厚い部分の存在割合に上限はない。

このような酸化物層を形成する手法としては、溶融亜鉛めっき鋼板を pH 緩衝作用を有する酸性溶液に接触させ、その後、1～30 秒放置した後、水洗・乾燥することが有効である。

この酸化物層形成メカニズムについては明確でないが、次のように考えることができ。溶融亜鉛めっき鋼板を酸性溶液に接触させると、鋼板側からは亜鉛の溶解が生じる。この亜鉛の溶解は、同時に水素発生反応を生じるため、亜鉛の溶解が進行すると、溶液中の水素イオン濃度が減少し、その結果溶液の pH が上昇し、溶融亜鉛めっき鋼板表面に Zn 系酸化物層を形成すると考えられる。このように、Zn 系酸化物の形成のためには、亜鉛の溶解とともに、鋼板に接触している溶液の pH が上昇することが必要であるため、鋼板を酸性溶液に接触させた後に水洗までの保持時間を調整することは有効である。この際、保持時間が 1 秒未満であると、鋼板に接触している溶液の pH が上昇する前に液が洗い流されるために酸化物を形成できず、一方、30 秒以上放置しても酸化物生成に変化が見られないためである。

このような酸化処理に使用する酸性溶液の pH は 1.0~5.0 の範囲にあることが望ましい。これは pH が 5.0 を超えると、亜鉛の溶解速度が遅く、一方 1.0 未満では、亜鉛の溶解の促進が過剰となり、酸化物の形成速度がいずれも遅くなるためである。また、酸性溶液には、pH 緩衝効果をもつた薬液を使用するとよい。これは、実際の製造時に処理液の pH 安定性をもたせるのみでなく、酸化物の生成に必要な pH 上昇を活性化させ、厚い酸化膜を効率よく生成させることができるためである。

このような pH 緩衝性を有する薬液としては、酸性領域で pH 緩衝性を有すれば、その薬液種に制限はないが、例えば、酢酸ナトリウム ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) などの酢酸塩、フタル酸水素カリウム ( $(\text{KOOC})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) などのフタル酸塩、クエン酸ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) やクエン酸二水素カリウム ( $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) などのクエン酸塩、コハク酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ) などのコハク酸塩、乳酸ナトリウム ( $\text{NaCH}_3\text{CHOHCO}_2$ ) などの乳酸塩、酒石酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) などの酒石酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩のうちの一種以上を用いることができる。

また、その濃度としては、それぞれ 5~50g/l の範囲であることが望ましい、これは、5g/l 未満であると、pH 緩衝効果が不十分で、所定の酸化物層を形成できないためであり、50g/l を超えて、効果が飽和するだけでなく、酸化物の形成に長時間を要するためである。酸性溶液には、めっき鋼板を接触させることにより、めっきより Zn が溶出混入するが、これは Zn 系酸化物の形成を著しく妨げるものではない。従って、酸性溶液中の Zn 濃度は特に規定しない。

酸性溶液に接触させる方法には特に制限はなく、めっき鋼板を酸性溶液に浸漬する方

法、めっき鋼板に酸性溶液をスプレーする方法、塗布ロールを介して酸性溶液をめっき鋼板に塗布する方法等があるが、最終的に薄い液膜状で鋼板表面に存在することが望ましい。これは、鋼板表面に存在する酸性溶液の量が多いと、亜鉛の溶解が生じても溶液のpHが上昇せず、次々と亜鉛の溶解が生じるのみであり、酸化物層を形成するまでに長時間を有するだけでなく、めっき層の損傷も激しく、本来の防錆鋼板としての役割も失うことが考えられるためである。この観点から、液膜の量は、 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以下に調整することが望ましく、液膜量の調整は、絞りロール、エアワイピング等で行うことができる。

このような酸化物層を形成する処理を行う前には、溶融亜鉛めっき鋼板に調質圧延を施す必要がある。これは、通常は材質調整が主目的であるが、本発明では同時に鋼板表面に存在するAl系酸化物層の一部を破壊する効果もあるためである。

発明者らが、酸化物形成処理前、該処理後のめっき鋼板の各々の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、Zn系酸化物皮膜は、主に調質圧延の際に圧延ロールがめっき表面に接触することで圧延ロールのダル目の凸部で押圧されてAl系酸化物層が破壊された部分に生成していることがわかった。従って、Zn系酸化物皮膜の面積率および分布は、調質圧延の圧延ロールの粗さや伸長率を制御することで、Al系酸化物層が破壊される面積を制御し、それによって、Zn系酸化物が形成される面積率を制御することができる。また、このような調質圧延は、同時にめっき表面に凹部を形成させることができる。

ここでは調質圧延による例を示したが、めっき表面のAl系酸化物層を機械的に破壊できる手法であれば、Zn系酸化物を形成させること、および面積率の制御に有効である。その手法には、例えば、金属ブラシによる処理やショットブラストなどがある。

また、調質圧延後、酸化処理を行う前に、アルカリ性溶液に接触させ、表面を活性化する処理を行うと有効である。この目的は、さらにAl系酸化物を除去し、表面に新生面を露出するためである。前述した調質圧延時には、材質上制限される伸長率のために、鋼板の種類によっては、十分にAl系酸化物層を破壊できない場合がある。そこで、鋼板の種類によらず、安定的に摺動性に優れた酸化物層を形成するには、さらにAl系酸化物層を除去する処理を行い、表面を活性化することが必要なためである。

アルカリ性溶液に接触させる方法には特に制限はなく、浸漬あるいはスプレーなどで処理することで効果が得られる。アルカリ性溶液であれば、表面の活性化は可能であるが、pHが低いと反応が遅く処理に長時間を有するため、pH10以上であることが望まし

い。上記範囲内の pH であれば溶液の種類に制限はなく、水酸化ナトリウムなどを用いることができる。

これまで、めっき表面に形成させる Zn 系酸化物の形状については述べなかつたが、Zn 系酸化物に微細な凹凸付与することにより、さらなる摺動抵抗の低下を実現できる。ここで微細凹凸とは、粗さ曲線の平均粗さ (Ra) が 100 nm 程度以下、局部凹凸の平均間隔 (S) が 1000 nm 程度以下の表面粗さを有することを意味する。

微細な凹凸により摺動抵抗が低下する理由は、微細凹凸の凹部が微細なオイルピット群として働き、ここに潤滑油を効果的に保持できることによると考えている。すなわち、前述の酸化物としての摺動抵抗低減効果に加えて、潤滑油を摺動部に効果的に保持できる微細な油だめ効果により更なる摺動抵抗低減効果が発現されると考えている。このような微細凹凸の潤滑油保持効果は、マクロ的な視点で比較的平滑な表面を有しておりマクロ的に潤滑油を保持しにくく、圧延などにより潤滑性を狙ってマクロな表面粗さを安定して付与することが困難な、溶融亜鉛めっきの安定した摺動抵抗低減に特に有効である。また、摺動条件としては接触面圧の低い摺動条件下で特に有効である。

微細凹凸の構成は、例として、Zn 系酸化物層の表面が微細凹凸を有しているもの、あるいは、めっき表面に直接あるいは層状の酸化物層および/または水酸化物層の上に、粒状、板状、リン片状などの形状を有する Zn 系酸化物が分布することで微細凹凸が形成されていても良い。微細凹凸は、Ra は 100 nm 以下、S は 800 nm 以下が望ましい。Ra や S をこれ以上大きくしても、油だめ効果の大幅な改善は見られなく、また酸化物を厚く付ける必要があり製造することが難しくなる。これらのパラメータの下限は特に規定しないが、Ra は 3 nm 以上、S は 50 nm 以上で摺動抵抗低減効果があることを確認した。なお、Ra は 4 nm 以上であることがより望ましい。Ra は 3 nm 以上、微細凹凸が小さすぎると平滑表面に近づき、粘性のある油の油だめとしての効果が低減するため、好ましくないと考えられる。

Ra および S を制御する有効な一つの方法は、後述するように Zn 系酸化物に Fe を含ませることである。Zn 系酸化物に Fe を含ませると、Zn 酸化物はその含有量に応じて除去に微細となり数が増加する。この Fe 含有量と成長時間を制御することで、Zn 酸化物の大きさや分布を調整でき、従って Ra と S の調整が可能である。微細凹凸の形状は、これを限定するものではない。

Ra、S の表面粗さパラメータは、Zn 系酸化物の表面の形状を、三次元形状計測機能を

有する走査電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡（原子間力顕微鏡など）を用いて数値化し抽出した長さ数  $\mu\text{m}$  の粗さ曲線より、日本工業規格の「表面粗さ-用語」B-0660-1998等に記載されている数式に従って計算することができる。また、微細凹凸の形状は高分解能の走査電子顕微鏡を用いて観察することができる。酸化物の厚さは数十 nm 程度と薄いため、低い加速電圧、例えば 1 kV 以下、を用いて観察することが有効である。特に、電子のエネルギーとして数 eV を中心とする低エネルギーの二次電子を除いて二次電子像の観察を行うと、酸化物の帯電により生じるコントラストを低減することができるため、微細凹凸の形状の良好な観察を行うことができる（非特許文献 1 参照）。

Zn 系酸化物に微細な凹凸を付与する方法は特に限定されないが、効果的な方法の一つは、Zn 系酸化物を、Zn と Fe を含む酸化物とすることである。Zn 系酸化物に Fe を含有させることにより、Zn 系酸化物のサイズを微細なものとすることができます。その微細なサイズの酸化物の集合として、微細凹凸を形成できる。Zn と Fe を含む酸化物が微細な凹凸を有する酸化物となる理由は明らかになっていないが、Zn 酸化物の成長が Fe あるいは Fe の酸化物によって抑制されるためと推定している。Zn と Fe の和に対する Fe の好適割合（百分率）は明確になっていないが、発明者らは、少なくとも Fe が 1at%以上、50at%以下の範囲で有効であることを確認している。

このような、Zn と Fe を含む酸化物は、前述の pH 緩衝作用を有する酸性溶液に接触させる Zn 系酸化物の形成方法において、その酸性溶液に Fe を添加することで形成することができる。その濃度は特に限定されないが、一例として、その他の条件は前述のとおりとして、硫酸第一鉄（7 水和物）を 5~400g/l の範囲で添加することで製造可能である。

本発明に係る溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに関しては、めっき浴中に Al が添加されていることが必要であるが、Al 以外の添加元素成分は特に限定されない。すなわち、Al の他に、Pb、Sb、Si、Sn、Mg、Mn、Ni、Ti、Li、Cu などが含有または添加されていても、本発明の効果が損なわれるものではない。

また、酸化処理中に不純物が含まれることにより、P、S、N、B、Cl、Na、Mn、Ca、Mg、Ba、Sr、Si などが酸化物層中に微量取り込まれても、本発明の効果が損なわれるものではない。

## (実施例 1)

板厚 0.8mm の冷延鋼板上に、溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。引き続き、50°C、pH2.0 の酢酸ナトリウム水溶液 (20g/l) に浸漬し、しばらく放置した後、水洗、乾燥することにより、めっき表面に酸化物層を形成させる処理を行った。この際、放置時間を種々変化させて、平均酸化膜厚を調整した。また上記処理前に、一部では、pH12 の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する処理を行った。

次いで、上記方法で作製した供試材について、プレス成形性試験、ならびに酸化物層の厚さ、の測定を行った。プレス成形性試験、酸化物層の厚さの測定は次のようにして行った。

## (1) プレス成形性評価試験（摩擦係数測定試験）

プレス成形性を評価するために、各供試材の摩擦係数を以下のようにして測定した。図 1 は、摩擦係数測定装置を示す概略正面図である。同図に示すように、供試材から採取した摩擦係数測定用試料 1 が試料台 2 に固定され、試料台 2 は、水平移動可能なスライドテーブル 3 の上面に固定されている。スライドテーブル 3 の下面には、これに接したローラ 4 を有する上下動可能なスライドテーブル支持台 5 が設けられ、これを押上げることにより、ビード 6 による摩擦係数測定用試料 1 への押付荷重 N を測定するための第 1 ロードセル 7 が、スライドテーブル支持台 5 に取付けられている。上記押付力を作用させた状態でスライドテーブル 3 を水平方向へ移動させるための摺動抵抗力 F を測定するための第 2 ロードセル 8 が、スライドテーブル 3 の一方の端部に取付けられている。なお、潤滑油として、スギムラ化学社製のプレス用洗浄油プレトン R352L を試料 1 の表面に塗布して試験を行った。

図 2 は使用したビードの形状・寸法を示す概略斜視図である。ビード 6 の下面が試料 1 の表面に押し付けられた状態で摺動する。図 2 に示すビード 6 の形状は幅 10mm、試料の摺動方向長さ 69mm、摺動方向両端の下部は曲率 4.5mmR の曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅 10mm、摺動方向長さ 60mm の平面を有する。このビードを用いると、摺動距離が長い条件での摩擦係数を評価できる。摩擦係数測定試験は、押し付け荷重 N : 400kgf、試料の引き抜き速度（スライドテーブル 3 の水平移動速度）：20cm/min とした。

供試材とビードとの間の摩擦係数  $\mu$  は、式： $\mu = F/N$  で算出した。

## (2) 酸化物層厚さの測定

オージェ電子分光 (AES) により平坦部の各元素の含有率 (at%) を測定し、引き続いて所定の深さまで Ar スパッタリングした後、AES によりめっき皮膜中の各元素の含有率の測定を行い、これを繰り返すことにより、深さ方向の各元素の組成分布を測定した。酸化物、水酸化物に起因する O の含有率はある深さで最大となった後、減少し一定となる。O の含有率が、最大値より深い位置で、最大値と一定値との和の 1/2 となる深さを、酸化物の厚さとし、任意の 5 点で測定した結果の平均値により平均酸化膜厚とした。なお、予備処理として 30 秒の Ar スパッタリングを行って、供試材表面のコンタミネーションレイヤーを除去した。

なお、このようにして、任意の点で各元素の深さ方向分布を測定したところ、いずれも表層の Zn/Al 比が 1 を越えるものと Zn/Al 比が 1 以下のものが存在していた。さらにこれらについて酸化膜厚との関係を調査したところ、Zn/Al 比が 1 を超える部分 (Zn 系酸化物が主体である部分) の方が、1 以下の部分 (Al 系酸化物が主体である部分) よりも酸化膜厚が厚くなっていた。このため、平均酸化膜厚は、これらの平均値を使用した。試験結果を表 1 に示す。

表 1

供試材 No.	アルカリ処理	酸性溶液浸漬	水洗までの保持時間(秒)	平均酸化膜厚 (nm)	摩擦係数	備考
1	—	—	—	6.5	0.280	比較例 1
2	—	○	0.0	8.8	0.268	比較例 2
3	—	○	1.0	11.8	0.230	本発明例 1
4	—	○	5.0	14.5	0.225	本発明例 2
5	—	○	10.0	18.6	0.218	本発明例 3
6	—	○	20.0	20.3	0.211	本発明例 4
7	—	○	30.0	22.4	0.203	本発明例 5
8	○	○	1.0	21.5	0.209	本発明例 6
9	○	○	5.0	25.6	0.198	本発明例 7
10	○	○	10.0	30.1	0.193	本発明例 8
11	○	○	20.0	32.7	0.189	本発明例 9
12	○	○	30.0	35.5	0.185	本発明例 10

表1に示す試験結果から下記事項が明らかである。

- (1) No. 1 は調質圧延後に酸化処理を行っていないため、摩擦係数が高い。
- (2) No. 2 は調質圧延後に酸化処理を行っているものの、水洗までの保持時間が本発明範囲に入っていないため、めっき表面の平均酸化膜厚が本発明範囲内に入っておらず、No. 1 より摩擦係数は低下するものの不十分である。
- (3) No. 3~7 は、調質圧延後に酸化処理を行い、しかも水洗までの保持時間が本発明範囲に入っているため、めっき表面の平均酸化膜厚も本発明範囲内に入っており、摩擦係数が低い。
- (4) No. 8~12 は、さらに酸化処理の前にアルカリ性溶液に浸漬した例であり、No. 3~7 の同じ水洗までの保持時間で比較すると、摩擦係数が低くなっている。

#### (実施例 2)

板厚 0.8mm の冷延鋼板上に、Zn 付着量 60g/m<sup>2</sup> の溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。調質圧延には 2 種類の調質圧延を行った。調質圧延タイプ X では、粗さ Ra が 3.4 μm の放電ダルロールを用いて伸長率が 0.8% となるように圧延した。調質圧延タイプ Y では、ショットダルによる粗さ Ra が 1.4 μm の調圧ロールにより伸長率が 0.7% となる様に圧延した。なお、調質圧延タイプ Y では、調圧ロールの接触面積率を、酸化物形成処理を行わなかった鋼板について、加速電圧 0.5 kV ~ 2 kV の走査電子顕微鏡観察により評価したところ、20% 程度であった。ロールの接触面積率は、走査電子顕微鏡の二次電子像よりロールが接触した領域の面積を測定することで求めた。ロールが接触していないめっき表面は非常に平滑であるのに対して、ロールが接触した領域は、表面が荒れて平滑でないことで、両者を容易に識別できる。

引き続き、使用温度での pH が 1.7 の酢酸ナトリウム水溶液 (40g/l) に 3 秒間浸漬し、5 秒間放置した後、水洗、乾燥することにより、めっき表面に酸化物層を形成させる処理を行った (処理液 A)。この際、一部の試料では、前記処理液に代えて、硫酸第一鉄 (7 水和物) を添加した pH 2.0 の酢酸ナトリウム水溶液 (40g/l) を用いて、前記と同様の処理を行った。硫酸第一鉄 (7 水和物) の添加量が 5g/l の処理液 B、40g/l の処理液 C、および 450g/l の処理液 D を用いた。なお、処理液の温度は、処理液 A~C が 30 °C、処理液 D が 20°C である。また上記処理前に、一部では、pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する処理を行った。

次いで、上記方法で作製した供試材について、プレス成形性試験、ならびに酸化物層の平均厚さの測定、Zn 系酸化物の皮膜構成元素の評価、Zn 系酸化物の形成された面積率の測定、Zn 系酸化物の微細凹凸の観察、および Zn 系酸化物の表面粗さの計測を行った。

プレス成形性試験および酸化物層の厚さの測定は実施例 1 と同様の方法で行った。オージェ電子分光で酸化物層の厚さを評価する際に、定性分析により Zn 系酸化物の皮膜構成元素を評価した。なお、実施例 1 のプレス成形性評価試験は、接触面圧の低い摺動条件下での摩擦係数の評価方法でもある。

Zn 系酸化物の形成された面積率を測定するために、走査電子顕微鏡（LEO 社 LE01530）を用い、加速電圧 0.5 kV でインレンズタイプの二次電子検出器を用いて低倍率の二次電子像を観察した。この観察条件で、Zn 系酸化物が形成された部分は暗いコントラストとして、このような酸化物が形成されていない部分と明瞭に区別することができる。得られた二次電子像を画像処理ソフトウェアにより二値化し、暗い部分の面積率を求めて Zn 系酸化物の形成された面積率とした。

Zn 系酸化物の微細凹凸が形成されていることは、走査電子顕微鏡（LEO 社 LE01530）を用い、加速電圧 0.5 kV で試料室内に設置された Everhart-Thornly 型の二次電子検出器を用いて高倍率の二次電子像を観察しすることにより確認した。

Zn 系酸化物の表面粗さの計測は、電子線三次元粗さ解析装置（エリオニクス社製 ERA-8800FE）を用いた。測定は加速電圧 5kV、ワーキングディスタンス（作動距離）15mm にて行い、測定時の面内方向のサンプリング間隔は 5 nm 以下とした（観察倍率は 40000 倍以上）。なお、電子線照射による帶電を避けるため金蒸着を施した。Zn 系酸化物が存在する領域一箇所当たり電子線の走査方向から長さ 3  $\mu\text{m}$  程度の 450 本以上の粗さ曲線を切出した。測定した場所は一試料当たり 3 箇所以上である。

上記の粗さ曲線から装置に付属の解析ソフトウェアを用いて、粗さ曲線の平均粗さ ( $R_a$ ) と粗さ曲線の局部凹凸の平均間隔 ( $S$ ) を計算した。ここで、 $R_a$ 、 $S$  は、それぞれ、微細凹凸の粗さ、周期を評価するパラメータである。これらの一般的な定義に関しては、日本工業規格の「表面粗さ-用語」B-0660-1998 等に記載されている。本発明例は、数  $\mu\text{m}$  の長さの粗さ曲線についての粗さパラメータであるが、その  $R_a$ 、 $S$  は、上記文献で定義される数式に従って計算されている。

電子線を試料表面に照射するとカーボン主体のコンタミネーションが成長し、そ

れが測定データに現れる場合がある。この影響は今回のように測定領域が小さい場合顕著になりやすい。そこでデータ解析に当たっては、測定方向の長さ（約  $3\mu\text{m}$ ）の半分をカットオフ波長とする Spline ハイパーフィルターをかけて、この影響を除去した。本装置の較正には、米国の国立研究機関 NIST にトレーサブルな VLSI スタンダード社の SHS 薄膜段差スタンダード（段差 18nm、88nm、450nm）を用いた。

結果を表 2 に示す。

表2

供試材 No.	アルカリ 処理	酸性溶液 浸漬	調質圧延 タイプ	平均酸化膜厚 (nm)	付与した皮膜 の構成成分*	Zn系酸化物 のRa(nm)	Zn系酸化物 のS(nm)	Zn系酸化物 の面積率(%)	摩擦係数	備考	
										例1	例2
1	-	-	X	7.2	-	-	-	-	0.288	比較例1	
2	-	-	Y	5.9	-	-	-	-	0.331	比較例2	
A-1	○	A	X	27.2	Zn-O	92	720	95	0.185	本発明例1	
A-2		B	X	29.5	Zn-O	64	560	91	0.188	本発明例2	
B-1				25.3	Zn-Fe-O	48	470	89	0.168	本発明例3	
B-2				24.6	Zn-Fe-O	33	350	85	0.172	本発明例4	
C-1	-	C	Y	10.8	Zn-Fe-O	5.6	110	19	0.201	本発明例5	
C-2	-	D	Y	11.7	Zn-Fe-O	4.5	80	21	0.207	本発明例6	
D	-			12.6	Zn-Fe-O	3.1	100	24	0.229	本発明例7	

\* オージェ電子分光により検出された主要な元素。

(1) 本発明例 1～7 は、オージェ電子分光での測定結果から、めっき表面に Zn 系酸化物および Al 系酸化物が存在することが確認された。また、本発明例 1～7 は、酸化物形成処理を行っていない比較例 1 および 2 よりも摩擦係数が低く、摺動抵抗が低減されており、高いプレス成形性を有することがわかる。

(2) 走査電子顕微鏡により、本発明例 1～6 の Zn 系酸化物の存在する領域には明確な微細凹凸が観察された。一方、本発明例 7 は多少の突起物などは存在するが、前記発明例 1～6 と比較してより平滑な表面を有していた。本発明例 1～6 は Ra が  $4 \mu\text{m}$  以上であり、本発明例 7 は Ra が  $3.1\text{nm}$  であった。Zn 系酸化物の存在する領域に微細凹凸が存在し、Ra が  $4 \mu\text{m}$  以上であると、摩擦係数がより低く、摺動抵抗がより低減されており、高いプレス成形性を有することがわかる。

(3) 微細凹凸を有する本発明例 3～6 は、Fe を添加した酸性溶液を用いて作製され、酸化皮膜は Zn と Fe を含む酸化物で構成されていた。これらの例のように、適度に Fe を添加した酸性溶液を用いることにより、微細凹凸のサイズを制御でき、摺動抵抗低減効果の高い微細凹凸を有する Zn と Fe を含む酸化物を形成させることができる。

(4) 全ての本発明例は、Zn 系酸化物が存在する面積率が 15% 以上であるので、摺動抵抗低減効果が優れる。

(5) 本発明例 5～7 の Zn 系酸化物の大部分は、調質圧延により形成されためっき表面の凹部に存在していた。これらの発明例は、同じ調質圧延を施した、すなわち同じめっき表面の凹部を有する比較例 2 と比較して低い摩擦係数を示しており、めっき表面の凹部に形成させた Zn 系酸化物が摺動抵抗低減効果を有することを示している。

## 実施の形態 2

溶融亜鉛めっき鋼板の摺動性は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板と異なり、めっきが軟質であるため摺動時の面圧依存性が大きい。面圧が高い場合、摺動性は良好であるが、面圧を低くすると、摺動性が劣る傾向が認められることが明らかになった。面圧が低い条件では、めっき表面の変形が少ない為、凸部を主体に金型と接触する。溶融亜鉛めっき鋼板の低面圧条件での摺動特性をさらに向上させるためには、凸部にも酸化物層を形成させる必要があることを知見した。

溶融亜鉛めっき鋼板は、調圧ロールにより圧延を施されない段階では表面は平坦である。圧延によりロールの凹凸が転写され、めっき表面に凹凸が形成されるが、凹部では表層の Al 系酸化物が機械的に破壊されており、凸部に比較し活性である。一方、凸部はロールによる変形をほとんど受けない部分であり、一般にめっきままの平坦な状態が維持されており、表面 Al 系酸化物の破壊程度が少ない。従って、調質圧延後の溶融亜鉛めっき鋼板の表面は不均一に活性、不活性な部分が存在する。

この様な表面に対し酸化処理を施すと、凹部に Zn 系酸化物を形成することは可能であるが、凹部のみに酸化物が形成され、凹部以外の凸となっている平坦部分へ酸化物を付与することが困難である。

一方、発明者らは、めっき表面に形成させる Zn 系酸化物に微細な凹凸を付与することにより、摺動性をさらに向上できることを見出した。ここで微細凹凸とは、粗さ曲線の平均粗さ Ra で 100 nm 以下、局部凹凸の平均間隔 S で、1000 nm 以下の表面粗さのこととし、前記特許文献 1 および前記特許文献 2 に記載されている表面粗度 (Ra : 1 μm 前後) とは一桁以上小さいサイズである。従って、本発明における Ra などの粗さパラメータは、長さがミリメートルオーダー以上の粗さ曲線について測定されるミクロン ( $\mu\text{m}$ ) オーダーかそれ以上の凹凸を定義する一般的な粗さパラメータと異なり、数ミクロン長さの粗さ曲線から算出されるものである。また、前記先行文献は、溶融亜鉛めっき鋼板表面の粗さを規定したものであり、本発明は、溶融亜鉛めっき鋼板表面に付与した酸化物層の粗さを規定するものである。

このような、微細な凹凸を付与するためには、単に酸性水溶液とめっきを接触させ、乾燥させるだけでは不可能である。後述するメカニズムにより、本発明で規定される pH 緩衝作用を有する酸性液と接触させ、水洗までの保持時間を 1 ~ 30 秒確保する事により可能となる。水洗までの保持時間は重要であり、より好ましい保持時間は 3 ~ 10

秒である。

調質圧延の後、この酸化処理を行うと、ロールにより形成される凹部に優先的に微小凹凸を有する酸化物が形成されるが、ロールによる影響を受けない凸部又は平坦部には、微細凹凸を有する酸化物の形成は困難であった。そこで、発明者らは酸化処理の前に、活性化処理を行い、表面のA1系酸化物量を適正量まで低減することが有効であることを知見した。これにより、めっき表面の大部分を摺動性に有効な微細凹凸を有する酸化物を形成させることができとなり、低面圧での摺動特性を大幅に向上させることを実現した。

ところで、溶融亜鉛めっき鋼板の表層A1系酸化物は、化成処理性、接着接合性に影響を及ぼす。自動車製造における化成処理工程では、化成処理液の状態によっては、エッチング性が低下し、リン酸塩結晶が形成されない場合がある。溶融亜鉛めっき鋼板の場合、特に不活性な表層A1系酸化物の存在により、化成処理液のエッチング性が不十分な場合、ムラとなりやすい。化成処理前のアルカリ脱脂で、A1系酸化物が除去され化成処理性が問題とならないケースもあるが、このような場合でもアルカリ脱脂がマイクロドな条件に触れると、その効果が得られず、不均一なA1系酸化物分布となる。化成処理後のムラは、引き続き行われる電着塗装後のムラや欠陥の原因になる。

また、自動車製造では、防食、振動防止、接合強度向上などの目的から、接着剤が使用される。冷延鋼板、Zn-Fe合金系めっきに適用されている一部接着剤では、A1系酸化物との相性が悪く、十分な接着強度が得られないケースがある。

この様な背景より、溶融亜鉛めっき鋼板の表層A1酸化物層をアルカリ処理などで除去することにより、化成処理性、接着接合性を向上させることが可能であるが、表面の酸化物層が除去されたため、プレス時の金型との凝着抑制に対しては不利となり、プレス成形性が低下する。

本発明は、以上の知見に基づき、低面圧での摺動性を向上させ、良好なプレス成形性を実現しつつ、さらには化成処理性、接着接合性をも向上させこれらを両立させる最適表面状態を実現するものである。

溶融亜鉛めっき鋼板は、通常、微量のAlを含んだ亜鉛浴に浸漬することにより製造されるため、めっき皮膜は主として $\gamma$ 相からなり、また表層には、亜鉛浴に含まれているAlによるA1系酸化物層が形成された皮膜である。この $\gamma$ 相は、合金化溶融亜鉛めっき皮膜の合金相である $\delta$ 相、 $\delta$ 相と比較すると軟らかく、かつ融点が低いことから、凝

着が発生しやすく、プレス成形時の摺動性に劣る。ただし、溶融亜鉛めっき鋼板の場合、表面に Al 系酸化物層が形成されていることにより、金型の凝着を抑制する効果がわずかに見られるため、特に金型との摺動距離が短い場合には、摺動特性の劣化が見られないことがある。しかしながら、この表面に形成されている Al 系酸化物層は薄いため、摺動距離が長くなると凝着が発生しやすくなり、広範な摺動条件で満足するプレス成形性を得ることができない。さらに、溶融亜鉛めっき鋼板は軟質であり、他のめっきと比較して金型と凝着しやすく面圧が低い場合に、摺動特性が低くなる。

このような溶融亜鉛めっき鋼板と金型との凝着を抑制するためには、表面に厚い酸化物層を均一に被覆形成することが有効である。このため、めっき鋼板表面に存在する Al 系酸化物層の一部を破壊し、酸化処理を行うことにより Zn 系酸化物層を形成し、Zn 系酸化物と Al 系酸化物が共存した酸化物層を形成することは溶融亜鉛めっき鋼板の摺動特性の向上に有効である。そして後述する様に、より好ましい形態は、本発明における製造方法で得られる、微細凹凸を有する Zn 主体の Zn 系酸化物がめっき表面のほぼ大部分（面積率として 70% 以上）被覆している状態である。

調圧ロールなどにより、めっき鋼板表面に存在する Al 系酸化物層の一部を破壊し、新生面が露出された部分では反応が活性になり、Zn 系酸化物を容易に生成することができるのに対して、Al 系酸化物層が残存している部分では不活性であるため、酸化反応が進行しない。このうち Zn 系酸化物が形成される部分では、酸化膜厚を容易に制御できるため、摺動特性の向上に必要な酸化膜厚を付与することが可能である。実際のプレス成形時には、金型はこの Zn 系酸化物と Al 系酸化物とが存在した酸化物層に接触するが、摺動条件により Al 系酸化物層が削り取られ、凝着が生じやすい状況が発生しても、共存する Zn 系酸化物層が凝着の抑制効果を発揮することができるため、プレス成形性を向上することができる。

また、酸化膜厚を制御するにあたり、厚く生成させようとすると、Zn 系酸化物が存在する部分では厚くなり、逆に Al 系酸化物層が残存した部分では厚くならないため、めっき鋼板表面全体を見ると、酸化膜厚の厚い部分と薄い部分とが共存する厚さの不均一な酸化物層が形成されるが、前述したメカニズムと同じ理由で摺動性の向上を得ることができる。加えて、何らかの理由で薄い部分の一部で酸化物層の形成されていない部分が存在していたとしても、同様のメカニズムで摺動性の向上を得ることができる。

このめっき表層における酸化物層については、その平均厚さを 10nm 以上とすること

により良好な摺動性が得られるが、酸化物層の平均厚さを 20nm 以上とするとより効果的である。これは、金型と被加工物の接触面積が大きくなるプレス成形加工において、表層の酸化物層が摩耗した場合でも残存し、摺動性の低下を招くことがないためである。一方、摺動性の観点から酸化物層の平均厚さに上限はないが、厚い酸化物層が形成されると、表面の反応性が極端に低下し、化成処理皮膜を形成するのが困難になるため、200nm 以下とするのが望ましい。

溶融亜鉛めっき鋼板は Zn めっき層が、他のめっきと比較して軟質、低融点であるため、面圧により摺動特性が変化しやすく、低面圧での条件において摺動性が低い。これを解決するためには、10 nm 以上の厚みの酸化物（より好ましくは 20 nm 以上）をロールにより凹部となっている部分以外の、凸部及び／または平坦部にも酸化物を形成させる必要がある。凹部は Al 系酸化物が破壊され、相対的に活性であるため酸化物が形成されやすいが、その他の部分では、酸化物形成がされにくい。そこで、適正な活性化処理により、Al 系酸化物量を低減することが有効である。活性化処理の方法は、ロールでの圧延、ショットブラスト、ブラシ研削のような機械的な除去方法、アルカリ液による溶解などの方法が可能である。本活性化処理は、酸化物の被覆領域を広くすることによる摺動特性向上効果のみでなく化成処理性、接着接合性をも両立するために、酸化物中の Al 量を適正值とするためにも重要である。化成処理性は化成処理液においてめっき層の Zn とリン酸の反応性できるだけ阻害しないようにする必要があり、弱酸性の化成処理液で溶解し難い Al 系酸化物成分を低減することが有効である。また、接着剤との接合強度を高めるためにも、同様に Al 系酸化物量の低減が有効である。Zn / Al 比（酸化皮膜中の原子濃度での比率）としては、4.0 以上となる Zn 主体の酸化物であれば有効であるが、効果を発現するためには、さらに、Zn 主体の酸化物をめっき表面に十分被覆させる必要があり、任意のめっき表面において 70% 以上の面積率で被覆している必要がある。

なお、Zn / Al 比は原子濃度比として、4.0 以上であれば良く、Al を含まない場合も含まれる。

Zn / Al 比は、オージェ電子分光（AES）で評価できる。前述した酸化物層の厚さの評価方法と同様、めっき皮膜表面の平坦部分の組成の深さ方向分布を測定し、そこから見積もられる酸化物層の厚さに相当する深さまでの Zn の平均濃度（at%）と Al の平均濃度（at%）より、Zn / Al 比を求めた。ただし、実際の表面に形成される酸化物の

組成は必ずしも均一であるとは限らず、nm レベルの微小領域で見れば、Al 濃度の高い部分もしくは低い部分が存在することがある。従って Zn/Al 比の測定は、平均組成を評価することとして、 $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$  程度以上の比較的広い領域に対して行うのが重要である。

スパッタリングしながらオージェ測定する方法は、TEMなどで断面を得て測定する値よりも Al 濃度が高くなる可能性があるが、ここではオージェでの測定値として規定する。

また、Zn/Al 比（酸化皮膜中の原子濃度での比率）としては、4.0 以上となる Zn 主体の酸化物の被覆率は以下のようにして測定する事ができる。

さらに、効果を十分に発現させるためには、前記 Zn/Al 比が 4.0 以上の Zn 主体の酸化物がめつき表面を十分被覆していることが重要であり、被覆率として任意のめつき表面において 70% 以上である必要がある。Zn/Al 比が 4.0 以上となる Zn 主体の酸化物の被覆率は、X線マイクロアナライザー（EPMA）による元素マッピング、もしくは走査電子顕微鏡（SEM）により評価できる。EPMAでは、着目する酸化物から得られるO、Al、Zn の強度あるいはそれらの比をあらかじめ得ておき、それを基に測定した元素マップのデータ処理を行うことで、面積率を見積もることができる。一方、加速電圧 0.5kV 前後の電子線を用いた SEM 像観察により、より簡便に面積率を見積もることができる。本条件では、表面で酸化物の形成されている部分とされていない部分を明瞭に区別することができるため、得られた二次電子像を画像処理ソフトウェアにより二値化することで面積率を評価できる。ただし、観察されるコントラストが、着目する酸化物に合致しているかどうかを、あらかじめ AES や EDS 等で確認しておくことが必要である。

Zn 主体の酸化物に微細な凹凸付与することにより、さらなる摺動抵抗の低下を実現できる。ここで微細凹凸とは、粗さ曲線の平均粗さ (Ra) が 100 nm 程度以下、局部凹凸の平均間隔 (S) が 1000 nm 程度以下の表面粗さを有することを意味する。

微細な凹凸により摺動抵抗が低下する理由は、微細凹凸の凹部が微細なオイルピット群として働き、ここに潤滑油を効果的に保持できることによると考えている。すなわち、前述の酸化物としての摺動抵抗低減効果に加えて、潤滑油を摺動部に効果的に保持できる微細な油だめ効果により更なる摺動抵抗低減効果が発現されると考えている。このような微細凹凸の潤滑油保持効果は、マクロ的な視点で比較的平滑な表面を有しておりマ

クロ的に潤滑油を保持しにくく、圧延などにより潤滑性を狙ってマクロな表面粗さを安定して付与することが困難な、溶融亜鉛めっきの安定した摺動抵抗低減に特に有効である。また、摺動条件としては接触面圧の低い摺動条件下で特に有効である。

微細凹凸の構成は、例として、Zn 系酸化物層の表面が微細凹凸を有しているもの、あるいは、めっき表面に直接あるいは層状の酸化物層および／または水酸化物層の上に、粒状、板状、リン片状などの形状を有する Zn 系酸化物が分布することで微細凹凸が形成されても良い。微細凹凸は、Ra は 100 nm 以下、S は 800 nm 以下が望ましい。Ra や S をこれ以上大きくしても、油だめ効果の大幅な改善は見られなく、また酸化物を厚く付ける必要があり製造することが難しくなる。これらのパラメータの下限は特に規定しないが、Ra は 3 nm 以上、S は 50 nm 以上で摺動抵抗低減効果があることを確認した。なお、Ra は 4 nm 以上であることがより望ましい。Ra は 3 nm 以上、微細凹凸が小さすぎると平滑表面に近づき、粘性のある油の油だめとしての効果が低減するため、好ましくないと考えられる。

Ra および S を制御する有効な一つの方法は、後述するように Zn 系酸化物に Fe を含ませることである。Zn 系酸化物に Fe を含ませると、Zn 酸化物はその含有量に応じて除陥に微細となり数が増加する。この Fe 含有量と成長時間を制御することで、Zn 酸化物の大きさや分布を調整でき、従って Ra と S の調整が可能である。微細凹凸の形状は、これを限定するものではない。

Ra、S の表面粗さパラメータは、Zn 系酸化物の表面の形状を、三次元形状計測機能を有する走査電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡（原子間力顕微鏡など）を用いて数値化し抽出した長さ数  $\mu\text{m}$  の粗さ曲線より、日本工業規格の「表面粗さ-用語」B-0660-1998 等に記載されている数式に従って計算することができる。また、微細凹凸の形状は高分解能の走査電子顕微鏡を用いて観察することができる。酸化物の厚さは数十 nm 程度と薄いため、低い加速電圧、例えば 1 kV 以下、を用いて観察することが有効である。特に、電子のエネルギーとして数 eV を中心とする低エネルギーの二次電子を除いて二次電子像の観察を行うと、酸化物の帶電により生じるコントラストを低減することができるため、微細凹凸の形状の良好な観察を行うことができる（非特許文献 1 参照）。

Zn 系酸化物に微細な凹凸を付与する方法は特に限定されないが、効果的な方法の一つは、Zn 系酸化物を、Zn と Fe を含む酸化物とすることである。Zn 系酸化物に Fe を含有させることにより、Zn 系酸化物のサイズを微細なものとすることができます。その微

細なサイズの酸化物の集合として、微細凹凸を形成できる。Zn と Fe を含む酸化物が微細な凹凸を有する酸化物となる理由は明らかになっていないが、Zn 酸化物の成長が Fe あるいは Fe の酸化物によって抑制されるためと推定している。Zn と Fe の和に対する Fe の好適割合（百分率）は明確になっていないが、発明者らは、少なくとも Fe が 1at%以上、50at%以下の範囲で有効であることを確認している。またより好ましい範囲としては、5~25 at%である。

このような、Zn と Fe を含む酸化物は、後述の pH 緩衝作用を有する酸性溶液に接触させる Zn 系酸化物の形成方法において、その酸性溶液に Fe を添加することで形成することができる。好適な濃度範囲としては、2 倍もしくは 3 倍の Fe イオンとして、1~200 g/l である。さらにより好ましい範囲としては、1~80 g/l である。Fe イオンの添加方法については特に規定されないが、例えば 1~80 g/l の Fe イオン濃度であれば、硫酸第一鉄（7 水和物）を 5~400g/l の範囲で添加することが可能である。

酸化物層を形成する手法としては、溶融亜鉛めっき鋼板を pH 緩衝作用を有する酸性溶液に接触させ、その後、1~30 秒放置した後、水洗・乾燥することが有効である。

この酸化物層形成メカニズムについては明確でないが、次のように考えることができる。溶融亜鉛めっき鋼板を酸性溶液に接触させると、鋼板側からは亜鉛の溶解が生じる。この亜鉛の溶解は、同時に水素発生反応を生じるため、亜鉛の溶解が進行すると、溶液中の水素イオン濃度が減少し、その結果溶液の pH が上昇し、溶融亜鉛めっき鋼板表面に Zn 系酸化物層を形成すると考えられる。このように、Zn 系酸化物の形成のためには、亜鉛の溶解とともに、鋼板に接触している溶液の pH が上昇することが必要であるため、鋼板を酸性溶液に接触させた後に水洗までの保持時間を調整することは有効である。この際、保持時間が 1 秒未満であると、鋼板に接触している溶液の pH が上昇する前に液が洗い流されるために酸化物を形成できず、一方、30 秒以上放置しても酸化物生成に変化が見られないためである。

本発明において、水洗までの保持時間は酸化物形成に重要である。この保持過程で、特殊な微細凹凸構造を有する酸化物（もしくは水酸化物）が成長する。より好ましい保持時間は、2~10 秒である。

酸化処理に使用する酸性溶液の pH は 1.0~5.0 の範囲にあることが望ましい。これは pH が 5.0 を超えると、亜鉛の溶解速度が遅く、一方 1.0 未満では、亜鉛の溶解の促進が過剰となり、酸化物の形成速度がいずれも遅くなるためである。また、酸性溶液には、

pH 緩衝効果をもった薬液を添加することが不可欠である。これは、実際の製造時に処理液の pH 安定性をもたせるのみでなく、前述の Zn 溶解に伴う pH 上昇による Zn 系酸化物形成過程において、局部的な pH 上昇を阻止し、適度な反応時間を付与することにより、酸化物成長時間を確保することができ、本発明の特徴である微細凹凸形状を有する酸化物形成に作用する。また、酸性溶液のアニオン種は特に規定されず、塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオンなどが挙げられる。より好ましくは、硫酸イオンである。

このような pH 緩衝性を有する薬液としては、酸性領域で pH 緩衝性を有すれば、その薬液種に制限はないが、例えば、酢酸ナトリウム ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) などの酢酸塩、フタル酸水素カリウム ( $(\text{KOOC})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) などのフタル酸塩、クエン酸ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) やクエン酸二水素カリウム ( $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) などのクエン酸塩、コハク酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ) などのコハク酸塩、乳酸ナトリウム ( $\text{NaCH}_3\text{CHOHCO}_2$ ) などの乳酸塩、酒石酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) などの酒石酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩のうちの一種以上を用いることができる。

また、その濃度としては、それぞれ 5~50g/l の範囲であることが望ましい、これは、5g/l 未満であると、pH 緩衝効果が不十分で、所定の酸化物層を形成できないためであり、50g/l を超えても、効果が飽和するだけでなく、酸化物の形成に長時間を要するためである。酸性溶液には、めっき鋼板を接触させることにより、めっきより Zn が溶出混入するが、これは Zn 系酸化物の形成を著しく妨げるものではない。従って、酸性溶液中の Zn 濃度は特に規定しない。より好ましい pH 緩衝剤及びその濃度としては、酢酸ナトリウム 3 水和物を 10~50 g/l の範囲、さらに好ましくは、20~50 g/l の範囲とした液であり、本溶液を用いれば有効に本発明の酸化物を得ることができる。

酸性溶液に接触させる方法には特に制限はなく、めっき鋼板を酸性溶液に浸漬する方法、めっき鋼板に酸性溶液をスプレーする方法、塗布ロールを介して酸性溶液をめっき鋼板に塗布する方法等があるが、最終的に薄い液膜状で鋼板表面に存在することが望ましい。これは、鋼板表面に存在する酸性溶液の量が多いと、亜鉛の溶解が生じても溶液の pH が上昇せず、次々と亜鉛の溶解が生じるのみであり、酸化物層を形成するまでに長時間を有するだけでなく、めっき層の損傷も激しく、本来の防錆鋼板としての役割も失うことが考えられるためである。この観点から、液膜の量は、3g/m<sup>2</sup> 以下に調整することができる。液膜量の調整は、絞りロール、エアワイピング等で行うことができる。このような酸化物層を形成する処理を行う前には、溶融亜鉛めっき鋼板に調質圧延を

施す必要がある。これは、通常は材質調整が主目的であるが、本発明では同時に鋼板表面に存在する Al 系酸化物層の一部を破壊する効果もあるためである。

発明者らが、酸化物形成処理前、該処理後のめっき鋼板の各々の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、Zn 系酸化物皮膜は、主に調質圧延の際に圧延ロールがめっき表面に接触することで圧延ロールのダル目の凸部で押圧されて Al 系酸化物層が破壊された部分に生成していることがわかった。従って、Zn 系酸化物皮膜の面積率および分布は、調質圧延の圧延ロールの粗さや伸長率を制御することで、Al 系酸化物層が破壊される面積を制御し、それによって、Zn 系酸化物が形成される面積率を制御することができる。また、このような調質圧延は、同時にめっき表面に凹部を形成させることができる。

ここでは調質圧延による例を示したが、めっき表面の Al 系酸化物層を機械的に破壊できる手法であれば、Zn 系酸化物を形成させること、および面積率の制御に有効である。その手法には、例えば、金属ブラシによる処理やショットブラストなどがある。

また、酸化処理を行う前に、アルカリ性溶液に接触させ、表面を活性化する処理を行うと有効である。この目的は、さらに Al 系酸化物を除去し、表面に新生面を露出するためである。前述した調質圧延時には、材質上制限される伸長率のために、鋼板の種類によっては、十分に Al 系酸化物層を破壊できない場合がある。そこで、鋼板の種類によらず、安定的に摺動性に優れた酸化物層を形成するには、さらに Al 系酸化物層を除去する処理を行い、表面を活性化することが必要なためである。

アルカリ性溶液に接触させるなどにより Al 系酸化物層を除去する処理を施した場合に得られる、酸化処理前の表面 Al 系酸化物について種々検討したところ、本発明で規定される微細構造を有する Zn 主体の酸化物を、前述の酸化処理により形成するのに有効な表面 Al 系酸化物層の好ましい形態は以下のとおりである。

表層 Al 系酸化物を完全に除去する必要は無く、めっき表層の Zn 系酸化物と混在している状態で良いが、表面の平坦部の酸化物に平均的に含まれる Al 濃度が 20 at % 未満となる状態にすることが好ましい。ここで示した Al 濃度は、オージェ電子分光 (AES) と Ar スパッタリングによる深さ方向分析により、 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  程度の領域における平均的な酸化物厚さと Al 濃度の深さ方向分布を測定したときの、酸化物の厚さに相当する深さまでの範囲における Al 濃度の最大値とした。

Al 濃度が 20 at % 以上となると、局部的に微細構造を有する Zn 主体の酸化

物が形成され難くなり、めっき表面の70%以上の面積率で、微細構造を有するZn主体の酸化物を被覆することが困難となる。この結果、摺動特性、特に低面圧条件での摺動特性、化成処理性、接着接合性が低下する。

上述のA1系酸化物状態を実現する為には、ロールによる接触、ショットblast、ブラシ研削など機械的な除去方法も可能であるが、アルカリ性水溶液に接触させることがより有効である。この場合、水溶液はpHが11以上、浴温を50°C以上とし、液との接触時間を1秒以上とすることが好ましい。上記範囲内のpHであれば溶液の種類に制限はなく、水酸化ナトリウムや水酸化ナトリウム系の脱脂剤などを用いることができる。

活性化処理は酸化処理の前に実施する必要があるが、溶融亜鉛めっき後に行われる調質圧延の前、後いずれで実施しても良い。ただし、調質圧延の後、活性化処理を施すと、圧延ロールにより押しつぶされ凹部となった部分でA1系酸化物が機械的に破壊されるため、凹部以外の凸部及び/または平坦部とA1酸化物の除去量が異なる傾向がある。このため、活性化処理後のA1酸化物量が、面内で不均一となり、引き続き行われる酸化処理が不均一となり十分な特性を得られない場合がある。

このため、めっき後、まず、活性化処理を施し、面内で均一にA1酸化物を適正量除去した後、調質圧延を実施、引き続き酸化処理とするプロセスが好ましい。

#### (実施例1)

板厚0.8mmの冷延鋼板上に、溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。一部試料では、調質圧延前、もしくは調質圧延後に、活性化処理として、水酸化ナトリウム系脱脂剤、日本パーカライジング(株)製FC-4370の濃度を適宜変えることにより、pHを変化させた溶液に所定時間接触させた。

活性化処理及び調質圧延を施した試料を、引き続き表3に記載の処理液に2~5秒浸漬し、引き続きロール絞りを行い、液量が3g/m<sup>2</sup>以下となる様に調整した後、所定時間大気中、室温にて放置した。試料により、放置時間を変化させた。

表3

処理液No.	酢酸ナトリウム水和物 (g/l)	硫酸第一鉄7水和物 (g/l)	Feイオン濃度 (g/l)	pH (注1)
1	40	0	0.0	2
2	40	20	4.0	2
3	40	40	8.0	1.5
4	20	0	0.0	2
5	0	0	0.0	2
6	0	49.8	10.0	2

注1) pHは硫酸により調整した

上記方法で作製した供試材について、プレス成形性試験として摺動特性の評価、化成処理性、接着接合性の評価を行った。また、試料について、酸化物層の厚さ、分布、組成の測定を行った。一部試料については、活性化処理による効果を確認する為、酸化処理を施す前に、表面酸化物の解析を行った。

以下、特性評価方法、及び皮膜解析方法について記述する。

#### (1) プレス成形性（摺動特性）評価（摩擦係数測定）

実施の形態1と同じ方法で、各供試材の摩擦係数を測定した。

#### (2) 化成処理性

化成処理性については、以下の方法により評価した。試料に防錆油（パーカー興産製、ノックスラスト 550HN）を約  $1 \text{ g/m}^2$  塗布し、引き続きアルカリ脱脂（日本パーカライジング（株）製 FC-E2001、スプレー処理、スプレー圧  $1 \text{ kgf/cm}^2$ ）、水洗、表調処理（日本パーカライジング（株）製 PL-Z）、化成処理（日本パーカライジング（株）製 PB-L3080）の手順で、化成処理皮膜を形成した。このとき、化成処理時間は一定（2分）としたが、アルカリ脱脂では、脱脂液濃度を  $1/2$ 、脱脂時間を30秒とし、標準条件よりマイルドな条件とした。

評価は、化成処理後の外観により評価した。

○：スケがなく緻密に全面をリン酸塩結晶が被覆する。

△：多少のスケが認められる

×：広い範囲でリン酸塩結晶が形成されない領域がある。

#### (3) 接着接合性

25 × 100 mm サイズの試験片、2本に油（スギムラ化学プレトンR352L）を塗布し、塩ビ系樹脂マスチックシーラーを 25 × 10 mm の領域に塗布、接着剤を塗布

した部分を重ね合わせ、 $170^{\circ}\text{C} \times 20$  分の乾燥炉で乾燥させ接着し、I型の1組の試験片とした。本試験片を引っ張り試験機で、5mm/分の速度で接着位置で破断するまで引っ張り、引き抜き時の最大荷重を測定、荷重を接着面積で割り、接着強度とした。

接着強度が、0.2MPa以上であれば ○

接着強度が、0.2MPa未満であれば ×

として評価した。

#### (4) 酸化物層厚さ、及び酸化物のZn/A1比の測定

オージェ電子分光法(AES)を用い、Ar<sup>+</sup>スパッタリングとAESスペクトルの測定を繰り返すことで、めっき皮膜表面部分の組成の深さ方向分布を測定した。スパッタリングの時間から深さへの換算は、膜厚既知のSiO<sub>2</sub>膜を測定して求めたスパッタリングレートにより行った。組成(at%)は、各元素のオージェピーク強度から相対感度因子補正により求めたが、コンタミネーションの影響を除くためにCは考慮に入れなかった。酸化物、水酸化物に起因するO濃度の深さ分布は表面近傍で高く、内部へ行くに従って低下して一定となる。最大値と一定値との和の1/2となる深さを、酸化物の厚さとした。平坦な部分の $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 程度の領域を分析の対象とし、任意の2~3点で測定した結果の平均値を平均酸化膜厚とした。酸化物のZn/A1比は、上記酸化物の厚さに相当する深さまでのZnの平均濃度(at%)とAlの平均濃度(at%)より求めた。

#### (5) 活性化処理後の表面状態測定

活性化処理の効果を確認するため、前記(4)と同様の方法で、活性化処理後の表面の平坦部における酸化物厚さとAl濃度の深さ方向分布を測定した。酸化物の厚さに相当する深さまでの範囲におけるAl濃度の最大値を、活性化処理の効果の指標とした。

#### (6) Zn主体の酸化物の面積率測定

Zn主体の酸化物の面積率を測定するために、走査電子顕微鏡(LEO社LEO1530)を用い、加速電圧0.5kVでインレンズタイプの二次電子検出器を用いて低倍率の二次電子像を観察した。この観察条件で、Zn主体の酸化物が形成された部分は暗いコントラストとして、このような酸化物が形成されていない部分と明瞭に区別することができる。ここで観察される明るさの分布は、厳密に言えば酸化物の厚さ分布と考えられるが、ここでは、Zn/A1比が4.0以上のZn主体の酸化物がそれ以外の酸化物よりも厚いことを別途AESにより確認しており、暗い部分がZn/A1比が4.0以上のZn主体の酸化物であると判断した。得られた二次電子像を画像処理ソフトウェアにより二値化し、

暗い部分の面積率を求めて Zn 系酸化物の形成された面積率とした。

#### (7) 酸化物の微細凹凸の形状及び粗さパラメータの測定

Zn 系酸化物の微細凹凸が形成されていることは、走査電子顕微鏡 (LEO 社 LE01530) を用い、加速電圧 0.5 kV で試料室内に設置された Everhart-Thornly 型の二次電子検出器を用いて高倍率の二次電子像を観察しすることにより確認した。

Zn 系酸化物の表面粗さの計測は、電子線三次元粗さ解析装置 (エリオニクス社製 ERA-8800FE) を用いた。測定は加速電圧 5kV、ワーキングディスタンス (作動距離) 15mm にて行い、測定時の面内方向のサンプリング間隔は 5 nm 以下とした (観察倍率は 40000 倍以上)。なお、電子線照射による帶電を避けるため金蒸着を施した。Zn 系酸化物が存在する領域一箇所当たり電子線の走査方向から長さ 3 μm 程度の 450 本以上の粗さ曲線を切出した。測定した場所は一試料当たり 3 箇所以上である。

上記の粗さ曲線から装置に付属の解析ソフトウェアを用いて、粗さ曲線の平均粗さ (Ra) と粗さ曲線の局部凹凸の平均間隔 (S) を計算した。ここで、Ra、S は、それぞれ、微細凹凸の粗さ、周期を評価するパラメータである。これらの一般的な定義に関しては、日本工業規格の「表面粗さ-用語」B-0660-1998 等に記載されている。本発明例は、数 μm の長さの粗さ曲線についての粗さパラメータであるが、その Ra、S は、上記文献で定義される数式に従って計算されている。

電子線を試料表面に照射するとカーボン主体のコンタミネーションが成長し、それが測定データに現れる場合がある。この影響は今回のように測定領域が小さい場合顕著になりやすい。そこでデータ解析に当たっては、測定方向の長さ (約 3 μm) の半分をカットオフ波長とする Spline ハイパーフィルターをかけて、この影響を除去した。本装置の較正には、米国の国立研究機関 NIST にトレーサブルな VLSI スタンダード社の SHS 薄膜段差スタンダード (段差 18nm、88nm、450nm) を用いた。

結果を表4、5に示す。

(1) 本発明例 (試料番号 1 ~ 7) では、濃度を調整し、pH を 11 以上とした脱脂液により活性化処理を施した後、表 3 に記載の、pH 緩衝剤として酢酸ナトリウム 3 水和物を含む水溶液と接触させ、水洗までの保持時間を適宜変化させることにより酸化皮膜を形成した。これらの処理では、平均酸化膜厚は 18~31 nm であり、Zn/Al 原子濃度比が 4.0 以上の Zn 主体酸化物の比率が 90~96% であった。この結果、摩擦係数が低く、

優れた摺動性を示す。また、化成処理性、接着接合性も良好であった。これに対し、活性化処理を実施しない比較例（試料番号10）、活性化処理のpHが11未満の比較例（試料番号11）では、何れもZn主体の酸化物面積率が25ないし40%と低く、摩擦係数が高く摺動性に劣る。さらに、化成処理性、接着接合性も本発明例に比較して劣る。

(2) 試料番号1、11、12において、いずれも活性化処理の段階でサンプルを採取し、オージェ電子分光法(AES)を用い、Ar<sup>+</sup>スパッタリングとAESスペクトルの測定を繰り返すことで、めっき皮膜表面部分の組成の深さ方向分布を測定した。測定結果を図3、図4、図5に示す。図3に示した、試料番号1の活性化処理後オージェ深さ方向プロファイルからも分かるように、酸化物のAl濃度はいずれの深さにおいても20at%未満である。これに対し、図4、図5に示した試料番号11（比較例）、及び12（比較例）では、Al濃度は20at%以上である。試料番号11と試料番号1（本発明例）では、引き続き行う酸化処理が同じ条件であることから、酸化処理後のZn主体酸化物の面積率が異なった原因是、活性化処理により得られる表面Al濃度の違いであることが分かる。

(3) 本発明例のうち、試料番号4、5、6では酸化処理に使用する処理液にFeイオンを有するものを使用した。この結果、Zn主体酸化物中に15~25at%のFeが測定された。試料番号3、4を比較すると、両者は処理液中Feイオンの有無という点以外はほぼ同様の条件であるにもかかわらず、Feを含む試料番号4の摺動特性がやや良好であるという結果となっている。

(4) 比較例である試料番号8では、処理液は硫酸酸性溶液であるがpH緩衝剤を含まないため、摩擦係数が高い結果となった。これは、Zn主体酸化物面積率が低いことや、酸化物の形態が、本発明で得られるような特徴ある微細凹凸を有していないことが原因であると考えられる。さらに、試料番号9も同様に酸化処理液にpH緩衝剤を含まないため十分な特性が得られていない。試料番号10、11は十分な活性化処理がなされていないため、Zn主体酸化物の面積率が低く、特に、化成処理性、接着接合性の点で本発明例に比較し劣る。試料番号12は、未処理の溶融亜鉛めっき鋼板であり、酸化物が不十分であり、本発明例に比較し、摺動性、化成処理性、接着接合性の点で劣る。

表4  
供試材 活性化処理 減圧前/後(注1)カーボンプロファイル(注2)  
酸化処理前の表面  
No. 処理液pH 処理温度(°C) 調圧前 後 (図3)  
酸化処理(表3) 水洗までの保持時間  
(秒)

供試材 No.	処理液pH	処理温度 (°C)	調圧前	後	酸化処理前 (図3)	酸化処理(表3)	水洗までの保持時間 (秒)	備考
1	12.5	50	-	-	-	1	5	本発明例
2	11	80	前	後	-	1	20	本発明例
3	12.5	50	前	前	-	1	4	本発明例
4	12.5	60	前	前	-	2	5	本発明例
5	12	70	前	後	-	3	5	本発明例
6	12	70	後	後	-	3	5	本発明例
7	12.5	50	後	後	-	4	5	本発明例
8	12.5	50	後	後	-	5	5	比較例
9	12.5	50	後	後	-	6	5	比較例
10	なし	-	-	-	-	1	5	比較例
11	10.5	50	後	後	(図4)	1	5	比較例
12	なし	-	-	-	(図5)	なし	-	比較例

注1)活性化処理のチャップ。調圧前→「前」、調圧後→「後」と記載  
注2)活性化処理後、酸化処理前の平坦部で測定された、オージェ深さ方向プロファイル。

表5

供試材 No.	平均酸化膜厚 (nm)	Zn主体酸化物 面積率(注3) (%)	Zn主体酸化物中 のFe比率(注4) (at%)	摩擦係数	化成 処理性	接着 接合性	備考
1	31	93	-	0.166	○	○	本発明例
2	24	92	-	0.168	○	○	本発明例
3	22	96	-	0.165	○	○	本発明例
4	18	91	15	0.155	○	○	本発明例
5	18	90	25	0.158	○	○	本発明例
6	22	92	20	0.163	○	○	本発明例
7	23	90	-	0.173	○	○	本発明例
8	12	45	-	0.242	○	×	比較例
9	15	25	5	0.201	○	×	比較例
10	12	25	-	0.193	×	×	比較例
11	16	40	-	0.183	△	×	比較例
12	8	-	-	0.269	×	×	比較例

注3)Zn主体酸化物:Zn/Al原子濃度比が4.0以上。原子濃度測定法、及び面積率測定法は本文中に記載。

注4)Zn主体酸化物中のFe比率:Fe/(Zn+Fe)で定義される原子濃度(at%)、測定法は本文中記載。

### 実施の形態3

溶融亜鉛めっき鋼板は、通常、微量の Al を含んだ亜鉛浴に浸漬することにより製造されるため、めっき皮膜は主として  $\gamma$  相からなり、また表層には、亜鉛浴に含まれている Al による Al 系酸化物層が形成された皮膜である。この  $\gamma$  相は、合金化溶融亜鉛めっき皮膜の合金相である  $\beta$  相、  $\delta$  相と比較すると軟らかく、かつ融点が低いことから、凝着が発生しやすく、プレス成形時の摺動性に劣る。ただし、溶融亜鉛めっき鋼板の場合、表面に Al 系酸化物層が形成されていることにより、金型の凝着を抑制する効果がわずかに見られるため、特に金型との摺動距離が短い場合には、摺動特性の劣化が見られないことがある。しかしながら、この表面に形成されている Al 系酸化物層は薄いため、摺動距離が長くなると凝着が発生しやすくなり、広範な摺動条件で満足するプレス成形性を得ることができない。さらに、溶融亜鉛めっき鋼板は軟質であり、他のめっきと比較して金型と凝着しやすく面圧が低い場合に、摺動特性が低くなる。

このような溶融亜鉛めっき鋼板と金型との凝着を抑制するためには、表面に厚い酸化物層を均一に被覆形成することが有効である。このため、めっき鋼板表面に存在する Al 系酸化物層の一部を破壊し、酸化処理を行うことにより Zn 系酸化物層を形成することは溶融亜鉛めっき鋼板の摺動特性の向上に有効である。

さらに、前記 Zn 系酸化物に、Fe を含有させることで、より大きな摺動抵抗低減効果が得られる。その理由は明らかではないが、Fe を含む酸化物とすることで、酸化物の密着性が向上し、摺動時でも摺動抵抗低減効果が持続し易いと予想している。適正な Fe の含有量としては、Fe と Zn の原子濃度から  $Fe / (Fe + Zn)$  の式で算出される Fe 原子比率を指標とした場合、少なくとも 1 ~ 50 % の範囲で効果があることが確認できている。より好ましくは、5 ~ 25 % とすることで、安定的に効果を得ることができる。酸化物中の Fe、Zn の原子濃度は、FIB- $\mu$ サンプリング法により作製した表面酸化物を含むめっき表面の断面試料に対し、透過電子顕微鏡 (TEM) とエネルギー分散型X線分析器 (EDS) を用いて測定したスペクトルから求めることが最も適当であると考えられる。他の手法 (例えばAESやEPMA) では、分析領域の空間分解能を十分に小さくすることができず、表面の酸化物のみの分析を行うことが困難である。さらに、形成する Zn 系酸化物に Fe を含有せしめることは、酸化物の形成量、さらには後述する微細凹凸の付与及び形状 (大きさ) の制御にも有効であることが明らかとなっており、製品の安定製造という点でも効果が期待できる。

前記Feを含むZn系酸化物については、その平均厚さを10nm以上とすることにより良好な摺動性が得られるが、酸化物層の平均厚さを20nm以上とするとより効果的である。これは、金型と被加工物の接触面積が大きくなるプレス成形加工において、表層の酸化物層が摩耗した場合でも残存し、摺動性の低下を招くことがないためである。一方、摺動性の観点から酸化物層の平均厚さに上限はないが、厚い酸化物層が形成されると、表面の反応性が極端に低下し、化成処理皮膜を形成するのが困難になるため、200nm以下とするのが望ましい。

なお、酸化物層の平均厚さは、Arイオンスパッタリングと組み合わせたオージェ電子分光(AES)により求めることができる。この方法においては、所定厚さまでスパッタした後、測定対象の各元素のスペクトル強度から相対感度因子補正により、その深さでの組成を求めることができる。このうち、酸化物に起因するOの含有率は、ある深さで最大値となった後（これが最表層の場合もある）、減少し、一定となる。Oの含有率が最大値より深い位置で、最大値と一定値との和の1/2となる深さを、酸化物の厚さとする。ここで、前記Zn主体の酸化物の効果を十分に発現させるためには、前記Zn主体の酸化物の被覆率が任意のめっき表面において15%以上であればよいことが確認できている。Zn主体の酸化物の被覆率は、X線マイクロアナライザー(EPMA)による元素マッピング、もしくは走査電子顕微鏡(SEM)により評価できる。EPMAでは、着目する酸化物から得られるO、Al、Znの強度あるいはそれらの比をあらかじめ得ておき、それを基に測定した元素マップのデータ処理を行うことで、面積率を見積もることができる。一方、加速電圧0.5kV前後の電子線を用いたSEM像観察により、より簡便に面積率を見積もることができる。本条件では、表面で酸化物の形成されている部分とされていない部分を明瞭に区別することができるため、得られた二次電子像を画像処理ソフトウェアにより二値化することで面積率を評価できる。ただし、観察されるコントラストが、着目する酸化物に合致しているかどうかを、あらかじめAESやEDS等で確認しておくことが必要である。

さらに、前記Feを含むZn主体の酸化物に微細な凹凸付与することにより、さらなる摺動抵抗の低下を実現できる。ここで微細凹凸とは、粗さ曲線の平均粗さ(Ra)が100nm程度以下、局部凹凸の平均間隔(S)が1000nm程度以下の表面粗さを有することを意味する。微細な凹凸により摺動抵抗が低下する理由は、微細凹凸の凹部が微細なオイルピット群として働き、ここに潤滑油を効果的に保持できることによると考えてい

る。すなわち、前述の酸化物としての摺動抵抗低減効果に加えて、潤滑油を摺動部に効果的に保持できる微細な油だめ効果により更なる摺動抵抗低減効果が発現されると考えている。このような微細凹凸の潤滑油保持効果は、マクロ的な視点で比較的平滑な表面を有しておりマクロ的に潤滑油を保持しにくく、圧延などにより潤滑性を狙ってマクロな表面粗さを安定して付与することが困難な、溶融亜鉛めっきの安定した摺動抵抗低減に特に有効である。また、摺動条件としては接触面圧の低い摺動条件下で特に有効である。

微細凹凸の構成は、例として、Zn 系酸化物層の表面が微細凹凸を有しているもの、あるいは、めっき表面に直接あるいは層状の酸化物層および／または水酸化物層の上に、粒状、板状、リン片状などの形状を有する Zn 系酸化物が分布することで微細凹凸が形成されていても良い。微細凹凸は、Ra は 100 nm 以下、S は 1000 nm 以下が望ましい。Ra や S をこれ以上大きくしても、油だめ効果の大幅な改善は見られなく、また酸化物を厚く付ける必要があり製造することが難しくなる。これらのパラメータの下限は特に規定しないが、Ra は 3 nm 以上、S は 50 nm 以上で摺動抵抗低減効果があることを確認した。なお、Ra は 4 nm 以上であることがより望ましい。Ra は 3 nm 以上、微細凹凸が小さすぎると平滑表面に近づき、粘性のある油の油だめとしての効果が低減するため、好ましくないと考えられる。

Ra、S の表面粗さパラメータは、Zn 系酸化物の表面の形状を、三次元形状計測機能を有する走査電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡（原子間力顕微鏡など）を用いて数値化し抽出した長さ数  $\mu\text{m}$  の粗さ曲線より、日本工業規格の「表面粗さ-用語」B-0660-1998 等に記載されている数式に従って計算することができる。また、微細凹凸の形状は高分解能の走査電子顕微鏡を用いて観察することができる。酸化物の厚さは数十 nm 程度と薄いため、低い加速電圧、例えば 1 kV 以下、を用いて観察することが有効である。特に、電子のエネルギーとして数 eV を中心とする低エネルギーの二次電子を除いて二次電子像の観察を行うと、酸化物の帯電により生じるコントラストを低減することができるため、微細凹凸の形状の良好な観察を行うことができる（非特許文献 1 参照）。

前述したように、前記 Zn 系酸化物に Fe を含有させることで、酸化物を微細凹凸を有する形状とことができ、さらには微細凹凸の大きさ、即ち Ra および S を制御することができる。Zn 系酸化物に Fe を含有させることにより、Zn 系酸化物のサイズを微細なものとすることができます。その微細なサイズの酸化物の集合として、微細凹凸を形

成できる。Zn と Fe を含む酸化物が微細な凹凸を有する酸化物となる理由は明らかになつてないが、Zn 酸化物の成長が Fe あるいは Fe の酸化物によって抑制されるためと推定している。

このような酸化物層を形成する手法としては、溶融亜鉛めっき鋼板を pH 緩衝作用を有する酸性溶液に接触させ、その後、1~30 秒放置した後、水洗・乾燥することが有効である。本発明である、Fe を含む Zn 系酸化物は、前記 pH 緩衝作用を有する酸性溶液に Fe を添加することで形成することができる。その濃度は特に限定されないが、硫酸第一鉄（7 水和物）の添加量が 5~400g/l の範囲で製造が可能である。ただし、前述したように酸化物中の Fe 比率を 5~25% とするためには、硫酸第一鉄（7 水和物）の添加量を 5~200g/l の範囲とすることがより好ましい。

この酸化物層形成メカニズムについては明確でないが、次のように考えることができる。溶融亜鉛めっき鋼板を酸性溶液に接触させると、鋼板側からは亜鉛の溶解が生じる。この亜鉛の溶解は、同時に水素発生反応を生じるため、亜鉛の溶解が進行すると、溶液中の水素イオン濃度が減少し、その結果溶液の pH が上昇し、溶融亜鉛めっき鋼板表面に Zn 系酸化物層を形成すると考えられる。このように、Zn 系酸化物の形成のためには、亜鉛の溶解とともに、鋼板に接触している溶液の pH が上昇することが必要であるため、鋼板を酸性溶液に接触させた後に水洗までの保持時間を調整することは有効である。この際、保持時間が 1 秒未満であると、鋼板に接触している溶液の pH が上昇する前に液が洗い流されるために酸化物を形成できず、一方、30 秒以上放置しても酸化物生成に変化が見られないためである。

本発明において、水洗までの保持時間は酸化物形成に重要である。この保持過程で、特殊な微細凹凸構造を有する酸化物（もしくは水酸化物）が成長する。より好ましい保持時間は、2~10 秒である。

酸化処理に使用する酸性溶液の pH は 1.0~5.0 の範囲にあることが望ましい。これは pH が 5.0 を超えると、亜鉛の溶解速度が遅く、一方 1.0 未満では、亜鉛の溶解の促進が過剰となり、酸化物の形成速度がいずれも遅くなるためである。また、酸性溶液には、pH 緩衝効果をもった薬液を添加することが不可欠である。これは、実際の製造時に処理液の pH 安定性をもたせるのみでなく、前述の Zn 溶解に伴う pH 上昇による Zn 系酸化物形成過程において、局部的な pH 上昇を阻止し、適度な反応時間を付与することにより、酸化物成長時間を確保することができ、本発明の特徴である微細凹凸形状を有

する酸化物形成に作用する。

このような pH 緩衝性を有する薬液としては、酸性領域で pH 緩衝性を有すれば、その薬液種に制限はないが、例えば、酢酸ナトリウム ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) などの酢酸塩、フタル酸水素カリウム ( $(\text{KOOC})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) などのフタル酸塩、クエン酸ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) やクエン酸二水素カリウム ( $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) などのクエン酸塩、コハク酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ) などのコハク酸塩、乳酸ナトリウム ( $\text{NaCH}_3\text{CHOHCO}_2$ ) などの乳酸塩、酒石酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) などの酒石酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩のうちの一種以上を用いることができる。

また、その濃度としては、それぞれ 5~50g/l の範囲であることが望ましい、これは、5g/l 未満であると、pH 緩衝効果が不十分で、所定の酸化物層を形成できないためであり、50g/l を超えても、効果が飽和するだけでなく、酸化物の形成に長時間を要するためである。酸性溶液には、めっき鋼板を接触させることにより、めっきより Zn が溶出混入するが、これは Zn 系酸化物の形成を著しく妨げるものではない。従って、酸性溶液中の Zn 濃度は特に規定しない。より好ましい pH 緩衝剤及びその濃度としては、酢酸ナトリウム 3 水和物を 10~50 g/l の範囲、さらに好ましくは、20~50 g/l の範囲とした液であり、本溶液を用いれば有効に本発明の酸化物を得ることができる。

酸性溶液に接触させる方法には特に制限はなく、めっき鋼板を酸性溶液に浸漬する方法、めっき鋼板に酸性溶液をスプレーする方法、塗布ロールを介して酸性溶液をめっき鋼板に塗布する方法等があるが、最終的に薄い液膜状で鋼板表面に存在することが望ましい。これは、鋼板表面に存在する酸性溶液の量が多いと、亜鉛の溶解が生じても溶液の pH が上昇せず、次々と亜鉛の溶解が生じるのみであり、酸化物層を形成するまでに長時間を有するだけでなく、めっき層の損傷も激しく、本来の防錆鋼板としての役割も失うと考えられるためである。この観点から、液膜の量は、3g/m<sup>2</sup> 以下に調整することが望ましく、液膜量の調整は、絞りロール、エアワイピング等で行うことができる。

このような酸化物層を形成する処理を行う前には、溶融亜鉛めっき鋼板に調質圧延を施す必要がある。これは、通常は材質調整が主目的であるが、本発明では同時に鋼板表面に存在する Al 系酸化物層の一部を破壊する効果もあるためである。

発明者らが、酸化物形成処理前、該処理後のめっき鋼板の各々の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、Zn 系酸化物皮膜は、主に調質圧延の際に圧延ロールがめっき表面に接触することで圧延ロールのダル目の凸部で押圧されて Al 系酸化物層が破壊さ

れた部分に生成していることがわかった。従って、Zn 系酸化物皮膜の面積率および分布は、調質圧延の圧延ロールの粗さや伸長率を制御することで、Al 系酸化物層が破壊される面積を制御し、それによって、Zn 系酸化物が形成される面積率を制御することができる。また、このような調質圧延は、同時にめっき表面に凹部を形成させることができる。

ここでは調質圧延による例を示したが、めっき表面の Al 系酸化物層を機械的に破壊できる手法であれば、Zn 系酸化物を形成させること、および面積率の制御に有効である。その手法には、例えば、金属ブラシによる処理やショットブラストなどがある。

また、酸化処理を行う前に、アルカリ性溶液に接触させ、表面を活性化する処理を行うと有効である。この目的は、さらに Al 系酸化物を除去し、表面に新生面を露出するためである。前述した調質圧延時には、材質上制限される伸長率のために、鋼板の種類によっては、十分に Al 系酸化物層を破壊できない場合がある。そこで、鋼板の種類によらず、安定的に摺動性に優れた酸化物層を形成するには、さらに Al 系酸化物層を除去する処理を行い、表面を活性化することが必要なためである。

アルカリ性水溶液に接触させる場合、水溶液は pH が 11 以上、浴温を 50°C 以上とし、液との接触時間を 1 秒以上とすることが好ましい。上記範囲内の pH であれば溶液の種類に制限はなく、水酸化ナトリウムや水酸化ナトリウム系の脱脂剤などを用いることができる。

活性化処理は酸化処理の前に実施する必要があるが、溶融亜鉛めっき後に行われる調質圧延の前、後いずれで実施しても良い。ただし、調質圧延の後、活性化処理を施すと、圧延ロールにより押しつぶされ凹部となつた部分で Al 系酸化物が機械的に破壊されるため、凹部以外の凸部及び/または平坦部と Al 酸化物の除去量が異なる傾向がある。このため、活性化処理後の Al 酸化物量が、面内で不均一となり、引き続き行われる酸化処理が不均一となり十分な特性を得られない場合がある。

このため、めっき後、まず、活性化処理を施し、面内で均一に Al 酸化物を適正量除去した後、調質圧延を実施、引き続き酸化処理とするプロセスが好ましい。

本発明に係る溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに関しては、めっき浴中に Al が添加されていることが必要であるが、Al 以外の添加元素成分は特に限定されない。すなわち、Al の他に、Pb、Sb、Si、Sn、Mg、Mn、Ni、Ti、Li、Cu などが含有または添加されていても、本発明の効果が損なわれるものではない。また、酸化処理中に不純物が含まれる

ことにより、P、S、N、B、Cl、Na、Mn、Ca、Mg、Ba、Sr、Si などが酸化物層中に微量取り込まれても、本発明の効果が損なわれるものではない。

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

#### (実施例)

板厚 0.8mm の冷延鋼板上に、溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。調質圧延前もしくは後に、活性化処理として、水酸化ナトリウム系脱脂剤、日本ペーカライジング（株）製 FC-4370 溶液に所定時間接触させた。調質圧延及び活性化処理に引き続き、酸化物形成処理として、活性化処理を施した試料を、酢酸ナトリウム 3 水和物、硫酸第一鉄 7 水和物の添加量、pH を適宜変えた酸性溶液に 2~5 秒浸漬した。その後ロール絞りを行い、液量が 3 g/m<sup>2</sup> 以下となる様に調整した後、5 秒間間大気中、室温にて放置した。また比較のため、上記活性化処理及び酸化物形成処理を行っていない、受け取りままの溶融亜鉛めっきと、活性化処理を行わずに酸化物形成処理を施した試験材も用意した。

以上の供試材について、プレス成形性試験として摺動特性の評価、また表面形態評価として、酸化物層の厚さ、酸化物の被覆率、微細凹凸形状の測定を行った。以下、特性評価方法、及び皮膜解析方法について記述する。

##### (1) プレス成形性（摺動特性）評価（摩擦係数測定）

実施の形態 1 と同じ方法で、各供試材の摩擦係数を測定した。

##### (2) 酸化物中 Fe 比率の測定

酸化物中の Fe 比率は、FIB-μ サンプリング法により作製した表面酸化物を含むめっき表面の断面試料に対し、透過電子顕微鏡（TEM；フィリップス社製 CM20FEG）とエネルギー分散型 X 線分析器（EDS；EDAX 社製）を用いて行った。EDS により酸化物のスペクトルを測定し、そのピーク強度から Fe 及び Zn の原子濃度比を見積もり、酸化物中の Fe 比率として、Fe / (Fe + Zn) を算出した。

##### (3) 酸化物層厚さの測定

オージェ電子分光法（AES）を用い、Ar<sup>+</sup>スパッタリングと AES スペクトルの測定を繰り返すことで、めっき皮膜表面部分の組成の深さ方向分布を測定した。スパッタリングの時間から深さへの換算は、膜厚既知の SiO<sub>2</sub> 膜を測定して求めたスパッタリングレートにより行った。組成 (at%) は、各元素のオージェピーク強度から相対感度因子補正

により求めたが、コンタミネーションの影響を除くためにCは考慮に入れなかった。酸化物、水酸化物に起因するO濃度の深さ分布は表面近傍で高く、内部へ行くに従って低下して一定となる。最大値と一定値との和の1/2となる深さを、酸化物の厚さとした。平坦な部分の $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 程度の領域を分析の対象とし、任意の2~3点で測定した結果の平均値を平均酸化膜厚とした。

#### (4) Zn主体の酸化物の面積率測定

Zn主体の酸化物の面積率を測定するために、走査電子顕微鏡(LEO社LE01530)を用い、加速電圧0.5kVでインレンズタイプの二次電子検出器を用いて低倍率の二次電子像を観察した。この観察条件で、Zn主体の酸化物が形成された部分は暗いコントラストとして、このような酸化物が形成されていない部分と明瞭に区別することができる。得られた二次電子像を画像処理ソフトウェアにより二値化し、暗い部分の面積率を求めてZn系酸化物の形成された面積率とした。

#### (5) 酸化物の微細凹凸の形状及び粗さパラメータの測定

Zn系酸化物の微細凹凸が形成されていることは、走査電子顕微鏡(LEO社LE01530)を用い、加速電圧0.5kVで試料室内に設置されたEverhart-Thornly型の二次電子検出器を用いて高倍率の二次電子像を観察しすることにより確認した。

Zn系酸化物の表面粗さの計測は、電子線三次元粗さ解析装置(エリオニクス社製ERA-8800FE)を用いた。測定は加速電圧5kV、ワーキングディスタンス(作動距離)15mmにて行い、測定時の面内方向のサンプリング間隔は5nm以下とした(観察倍率は40000倍以上)。なお、電子線照射による帶電を避けるため金蒸着を施した。Zn系酸化物が存在する領域一箇所当たり電子線の走査方向から長さ $3\mu\text{m}$ 程度の450本以上の粗さ曲線を切出した。測定した場所は一試料当たり3箇所以上である。

上記の粗さ曲線から装置に付属の解析ソフトウェアを用いて、粗さ曲線の平均粗さ(Ra)と粗さ曲線の局部凹凸の平均間隔(S)を計算した。ここで、Ra、Sは、それぞれ、微細凹凸の粗さ、周期を評価するパラメータである。これらの一般的な定義に関しては、日本工業規格の「表面粗さ-用語」B-0660-1998等に記載されている。本発明例は、数 $\mu\text{m}$ の長さの粗さ曲線についての粗さパラメータであるが、そのRa、Sは、上記文献で定義される数式に従って計算されている。

電子線を試料表面に照射するとカーボン主体のコンタミネーションが成長し、それが測定データに現れる場合がある。この影響は今回のように測定領域が小さい場合顕著に

なりやすい。ここでデータ解析に当たっては、測定方向の長さ（約  $3\mu\text{m}$ ）の半分をカットオフ波長とする Spline ハイパーフィルターをかけて、この影響を除去した。本装置の較正には、米国の国立研究機関 NIST にトレーサブルな VLSI スタンダード社の SHS 薄膜段差スタンダード（段差 18nm、88nm、450nm）を用いた。

試験結果を表 6 に示す。No. 1~5 は、いずれも Zn 主体の酸化物に適正量 Fe が含まれており、比較例である No. 6 の Fe を含まないものよりも、摩擦係数が低いことがわかる。

表6

供試材 No.	活性化処理	酸化処理		平坦部の 平均酸化膜厚 (nm)	Zn主体酸化物 面積率(%)	摩擦係数	Zn主体酸化物中 のFe比率(%)	備考
		硫酸第一鉄 7水和物(μ/l)	pH					
1	あり	20	2	31	43	0.165	8	本発明例
2	あり	40	2	19	82	0.156	18	本発明例
3	あり	40	2	18	90	0.158	21	本発明例
4	あり	40	1.5	22	92	0.163	20	本発明例
5	あり	80	2	23	95	0.162	25	本発明例
6	あり	0	1.5	29	46	0.182	<1*	比較例
7	なし	なし	5	-	-	0.281	-	比較例

\* Feの強度は、検出器の検出下限以下であった

#### 実施の形態4

溶融亜鉛めっき鋼板は、通常、微量の Al を含んだ亜鉛浴に浸漬することにより製造されるため、めっき皮膜は主として  $\gamma$  相からなり、また表層には、亜鉛浴に含まれている Al による Al 系酸化物層が形成された皮膜である。この  $\gamma$  相は、合金化溶融亜鉛めっき皮膜の合金相である  $\beta$  相、 $\delta$  相と比較すると軟らかく、かつ融点が低いことから、凝着が発生しやすく、プレス成形時の摺動性に劣る。ただし、溶融亜鉛めっき鋼板の場合、表面に Al 系酸化物層が形成されていることにより、金型の凝着を抑制する効果がわずかに見られるため、特に金型との摺動距離が短い場合には、摺動特性の劣化が見られないことがある。しかしながら、この表面に形成されている Al 系酸化物層は薄いため、摺動距離が長くなると凝着が発生しやすくなり、広範な摺動条件で満足するプレス成形性を得ることができない。さらに、溶融亜鉛めっき鋼板は軟質であり、他のめっきと比較して金型と凝着しやすく面圧が低い場合に、摺動特性が低くなる。

このような溶融亜鉛めっき鋼板と金型との凝着を抑制するためには、表面に厚い酸化物層を形成することが有効である。このため、めっき鋼板表面に存在する Al 系酸化物層の一部を破壊し、酸化処理を行うことにより Zn 系酸化物層を形成することが重要である。さらに、前記 Zn 系酸化物を網目状構造とすることにより、さらなる摺動抵抗の低下を実現できる。ここで網目状構造とは、凸部と、凸部より囲まれる不連続な凹部で形成される微細凹凸構造を示している。凹部の周囲の凸部は同じ高さである必要はなく、ある程度の高さ変動があつてもかまわない。重要なことは、微細な凹部が分散していることである。微細凹凸の構成は、例として、Zn 系酸化物の表面が微細凹凸を有しているもの、あるいは、めっき表面に直接あるいは層状の酸化物層および／または水酸化物層の上に、粒状、板状、リン片状などの形状を有する Zn 系酸化物が分布することで微細凹凸が形成されていても良い。

前記微細な凹凸により摺動抵抗が低下する理由は、微細凹凸の凹部が微細なオイルピット群として働き、ここに潤滑油を効果的に保持できることによると考えられる。すなわち、前述の酸化物としての摺動抵抗低減効果に加えて、潤滑油を摺動部に効果的に保持できる微細な油だめ効果により更なる摺動抵抗低減効果が発現される。このような微細凹凸の潤滑油保持効果は、マクロ的な視点で比較的平滑な表面を有しておりマクロ的に潤滑油を保持しにくく、圧延などにより潤滑性を狙ってマクロな表面粗さを安定して付与することが困難な、溶融亜鉛めっきの安定した摺動抵抗低減に特に有効である。ま

た、摺動条件としては接触面圧の低い摺動条件下で特に有効である。

微細凹凸の大きさは、粗さ曲線の平均粗さ Ra 及び局部凹凸の平均間隔 S で表すことができる。本発明では、Ra は 4nm 以上 100 nm 以下、S は 10nm 以上 1000 nm 以下で摺動抵抗低減効果があることを確認した。Ra や S をこれ以上大きくしても、油だめ効果の大幅な改善は見られなく、また酸化物を厚く付ける必要があり製造することが難しくなる。また微細凹凸が小さすぎると平滑表面に近づき、粘性のある油の油だめとしての効果が低減するため、好ましくない。

また溶融亜鉛めっきでは、後述するように、調圧ロールの接触した凹部の方が、平坦な凸部よりも活性であるため酸化物が生成し易い傾向にある。そのため、凹部に形成される酸化物の方が、平坦部のものより粗大になる場合がある。そのような不均一性は本発明の効果を損ねるものではないが、少なくとも平坦部に形成される酸化物の微細凹凸の Ra を 500nm とすることで、より安定的に摺動抵抗低減効果が得られることを確認している。これは、平坦部の酸化物は摺動時に工具と直接接触するため、粗大な酸化物では、油溜めの効果よりも、酸化物の破壊抵抗を増大させるという悪影響が大きく出るためと考えている。

Ra および S を制御する有効な一つの方法は、後述するように Zn 系酸化物に Fe を含ませることである。Zn 系酸化物に Fe を含ませると、Zn 酸化物はその含有量に応じて除に微細となり数が増加する。この Fe 含有量と成長時間を制御することで、Zn 酸化物の大きさや分布を調整でき、従って Ra と S の調整が可能である。微細凹凸の形状は、これを限定するものではない。

Ra、S の表面粗さパラメータは、Zn 系酸化物の表面の形状を、三次元形状計測機能を有する走査電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡（原子間力顕微鏡など）を用いて数値化し抽出した長さ数  $\mu\text{m}$  の粗さ曲線より、日本工業規格の「表面粗さ-用語」B-0660-1998 等に記載されている数式に従って計算することができる。また、微細凹凸の形状は高分解能の走査電子顕微鏡を用いて観察することができる。酸化物の厚さは数十 nm 程度と薄いため、低い加速電圧、例えば 1 kV 以下、を用いて観察することが有効である。特に、電子のエネルギーとして数 eV を中心とする低エネルギーの二次電子を除いて二次電子像の観察を行うと、酸化物の帶電により生じるコントラストを低減することができるため、微細凹凸の形状の良好な観察を行うことができる（非特許文献 1 参照）。

Zn 系酸化物に微細な凹凸を付与する方法は特に限定されないが、効果的な方法の一

つは、Zn 系酸化物を、Zn と Fe を含む酸化物とすることである。Zn 系酸化物に Fe を含有させることにより、Zn 系酸化物のサイズを微細なものとすることができます。その微細なサイズの酸化物の集合として、微細凹凸を形成できる。Zn と Fe を含む酸化物が微細な凹凸を有する酸化物となる理由は明らかになっていないが、Zn 酸化物の成長が Fe あるいは Fe の酸化物によって抑制されるためと推定している。Zn と Fe の和に対する Fe の好適割合（百分率）は明確になっていないが、発明者らは、少なくとも Fe が 1at%以上、50at%以下の範囲で有効であることを確認している。このような、Zn と Fe を含む酸化物は、後述の pH 緩衝作用を有する酸性溶液に接触させる Zn 系酸化物の形成方法において、その酸性溶液に Fe を添加することで形成することができる。その濃度は特に限定されないが、一例として、その他の条件は前述のとおりとして、硫酸第一鉄（7 水和物）を 5~400g/l の範囲で添加することで製造可能である。以上に加え、前記微細凹凸を有する Zn 系酸化物が、めっき表面のほぼ大部分（面積率として 70%以上）を被覆している状態とすることで、前記酸化物の効果を有効に得ることができる。

調圧ロールなどによりめっき鋼板表面に存在する Al 系酸化物層の一部を破壊し、新生面が露出された部分では、反応が活性になり Zn 系酸化物を容易に生成することができるのに対して、Al 系酸化物層が残存している部分では不活性であるため、酸化反応が進行しない。このうち Zn 系酸化物が形成される部分では、酸化膜厚を容易に制御できるため、摺動特性の向上に必要な酸化膜厚を付与することが可能である。実際のプレス成形時には、金型はこの Zn 系酸化物と Al 系酸化物とが存在した酸化物層に接触するが、摺動条件により Al 系酸化物層が削り取られ、凝着が生じやすい状況が発生しても、共存する Zn 系酸化物層が凝着の抑制効果を発揮することができるため、プレス成形性を向上することができる。

また、酸化膜厚を制御するにあたり、厚く生成させようすると、Zn 系酸化物が存在する部分では厚くなり、逆に Al 系酸化物層が残存した部分では厚くならないため、めっき鋼板表面全体を見ると、酸化膜厚の厚い部分と薄い部分とが共存する厚さの不均一な酸化物層が形成されるが、前述したメカニズムと同じ理由で摺動性の向上を得ることができる。加えて、何らかの理由で薄い部分の一部で酸化物層の形成されていない部分が存在していたとしても、同様のメカニズムで摺動性の向上を得ることができる。

このめっき表層における酸化物層については、その平均厚さを 10nm 以上とすることにより良好な摺動性が得られるが、酸化物層の平均厚さを 20nm 以上とするとより効果

的である。これは、金型と被加工物の接触面積が大きくなるプレス成形加工において、表層の酸化物層が摩耗した場合でも残存し、摺動性の低下を招くことがないためである。一方、摺動性の観点から酸化物層の平均厚さに上限はないが、厚い酸化物層が形成されると、表面の反応性が極端に低下し、化成処理皮膜を形成するのが困難になるため、200nm以下とするのが望ましい。

なお、酸化物層の平均厚さは、Ar イオンスパッタリングと組み合わせたオージェ電子分光 (AES) により求めることができる。この方法においては、所定厚さまでスパッタした後、測定対象の各元素のスペクトル強度から相対感度因子補正により、その深さでの組成を求めることができる。このうち、酸化物に起因するOの含有率は、ある深さで最大値となった後（これが最表層の場合もある）、減少し、一定となる。Oの含有率が最大値より深い位置で、最大値と一定値との和の1/2となる深さを、酸化物の厚さとする。

溶融亜鉛めっき鋼板はZnめっき層が、他のめっきと比較して軟質、低融点であるため、面圧により摺動特性が変化しやすく、低面圧での条件において摺動性が低い。これを解決するためには、10 nm以上の厚みの酸化物（より好ましくは20 nm以上）をロールにより凹部となっている部分以外の、凸部及び／または平坦部にも酸化物を形成させる必要がある。即ち、効果を十分に発現させるためには、前記Zn主体の酸化物がめっき表面を十分被覆していることが重要であり、被覆率として任意のめっき表面において70%以上である必要がある。Zn主体の酸化物の被覆率は、X線マイクロアナライザー (EPMA) による元素マッピング、もしくは走査電子顕微鏡 (SEM) により評価できる。EPMAでは、着目する酸化物から得られるO、Al、Znの強度あるいはそれらの比をあらかじめ得ておき、それを基に測定した元素マップのデータ処理を行うことで、面積率を見積もることができる。一方、加速電圧0.5kV前後の電子線を用いたSEM像観察により、より簡便に面積率を見積もることができる。本条件では、表面で酸化物の形成されている部分とされていない部分を明瞭に区別することができるため、得られた二次電子像を画像処理ソフトウェアにより二値化することで面積率を評価できる。ただし、観察されるコントラストが、着目する酸化物に合致しているかどうかを、あらかじめAESやEDS等で確認しておくことが必要である。

酸化物層を形成する手法としては、溶融亜鉛めっき鋼板をpH緩衝作用を有する酸性溶液に接触させ、その後、1～30秒放置した後、水洗・乾燥することが有効である。

この酸化物層形成メカニズムについては明確でないが、次のように考えることができ。溶融亜鉛めっき鋼板を酸性溶液に接触させると、鋼板側からは亜鉛の溶解が生じる。この亜鉛の溶解は、同時に水素発生反応を生じるため、亜鉛の溶解が進行すると、溶液中の水素イオン濃度が減少し、その結果溶液の pH が上昇し、溶融亜鉛めっき鋼板表面に Zn 系酸化物層を形成すると考えられる。このように、Zn 系酸化物の形成のためには、亜鉛の溶解とともに、鋼板に接触している溶液の pH が上昇することが必要であるため、鋼板を酸性溶液に接触させた後に水洗までの保持時間を調整することは有効である。この際、保持時間が 1 秒未満であると、鋼板に接触している溶液の pH が上昇する前に液が洗い流されるために酸化物を形成できず、一方、30 秒以上放置しても酸化物生成に変化が見られないためである。

本発明において、水洗までの保持時間は酸化物形成に重要である。この保持過程で、特殊な微細凹凸構造を有する酸化物（もしくは水酸化物）が成長する。より好ましい保持時間は、2～10秒である。

酸化処理に使用する酸性溶液の pH は 1.0～5.0 の範囲にあることが望ましい。これは pH が 5.0 を超えると、亜鉛の溶解速度が遅く、一方 1.0 未満では、亜鉛の溶解の促進が過剰となり、酸化物の形成速度がいずれも遅くなるためである。また、酸性溶液には、pH 緩衝効果をもった薬液を添加することが不可欠である。これは、実際の製造時に処理液の pH 安定性をもたせるのみでなく、前述の Zn 溶解に伴う pH 上昇による Zn 系酸化物形成過程において、局部的な pH 上昇を阻止し、適度な反応時間を付与することにより、酸化物成長時間を確保することができ、本発明の特徴である微細凹凸形状を有する酸化物形成に作用する。

このような pH 緩衝性を有する薬液としては、酸性領域で pH 緩衝性を有すれば、その薬液種に制限はないが、例えば、酢酸ナトリウム ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) などの酢酸塩、フタル酸水素カリウム ( $(\text{KOO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) などのフタル酸塩、クエン酸ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) やクエン酸二水素カリウム ( $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) などのクエン酸塩、コハク酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ) などのコハク酸塩、乳酸ナトリウム ( $\text{NaCH}_3\text{CHOHCO}_2$ ) などの乳酸塩、酒石酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) などの酒石酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩のうちの一種以上を用いることができる。

また、その濃度としては、それぞれ 5～50g/l の範囲であることが望ましい、これは、5g/l 未満であると、pH 緩衝効果が不十分で、所定の酸化物層を形成できないためであ

り、50g/l を超えて、効果が飽和するだけでなく、酸化物の形成に長時間を要するためである。酸性溶液には、めっき鋼板を接触させることにより、めっきより Zn が溶出混入するが、これは Zn 系酸化物の形成を著しく妨げるものではない。従って、酸性溶液中の Zn 濃度は特に規定しない。より好ましい pH 緩衝剤及びその濃度としては、酢酸ナトリウム 3 水和物を 10～50 g/l の範囲、さらに好ましくは、20～50 g/l の範囲とした液であり、本溶液を用いれば有効に本発明の酸化物を得ることができる。

酸性溶液に接触させる方法には特に制限はなく、めっき鋼板を酸性溶液に浸漬する方法、めっき鋼板に酸性溶液をスプレーする方法、塗布ロールを介して酸性溶液をめっき鋼板に塗布する方法等があるが、最終的に薄い液膜状で鋼板表面に存在することが望ましい。これは、鋼板表面に存在する酸性溶液の量が多いと、亜鉛の溶解が生じても溶液の pH が上昇せず、次々と亜鉛の溶解が生じるのみであり、酸化物層を形成するまでに長時間を有するだけでなく、めっき層の損傷も激しく、本来の防錆鋼板としての役割も失うことが考えられるためである。この観点から、液膜の量は、3g/m<sup>2</sup> 以下に調整することが望ましく、液膜量の調整は、絞りロール、エアワイピング等で行うことができる。

このような酸化物層を形成する処理を行う前には、溶融亜鉛めっき鋼板に調質圧延を施す必要がある。これは、通常は材質調整が主目的であるが、本発明では同時に鋼板表面に存在する Al 系酸化物層の一部を破壊する効果もあるためである。

発明者らが、酸化物形成処理前、該処理後のめっき鋼板の各々の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、Zn 系酸化物皮膜は、主に調質圧延の際に圧延ロールがめっき表面に接触することで圧延ロールのダル目の凸部で押圧されて Al 系酸化物層が破壊された部分に生成していることがわかった。従って、Zn 系酸化物皮膜の面積率および分布は、調質圧延の圧延ロールの粗さや伸長率を制御することで、Al 系酸化物層が破壊される面積を制御し、それによって、Zn 系酸化物が形成される面積率を制御することができる。また、このような調質圧延は、同時にめっき表面に凹部を形成させることができる。

ここでは調質圧延による例を示したが、めっき表面の Al 系酸化物層を機械的に破壊できる手法であれば、Zn 系酸化物を形成させること、および面積率の制御に有効である。その手法には、例えば、金属ブラシによる処理やショットブلاストなどがある。

また、酸化処理を行う前に、アルカリ性溶液に接触させ、表面を活性化する処理を行うと有効である。この目的は、さらに Al 系酸化物を除去し、表面に新生面を露出する

ためである。前述した調質圧延時には、材質上制限される伸長率のために、鋼板の種類によっては、十分に Al 系酸化物層を破壊できない場合がある。そこで、鋼板の種類によらず、安定的に摺動性に優れた酸化物層を形成するには、さらに Al 系酸化物層を除去する処理を行い、表面を活性化することが必要なためである。

アルカリ性溶液に接触させるなどにより Al 系酸化物層を除去する処理を施した場合に得られる表面 Al 系酸化物について種々検討したところ、本発明で規定される微細構造を有する Zn 主体の酸化物を、前述の酸化処理により形成するのに有効な表面 Al 系酸化物層の好ましい形態は以下のとおりである。

表層 Al 系酸化物を完全に除去する必要は無く、めっき表層の Zn 系酸化物と混在している状態で良いが、表面の平坦部の酸化物に平均的に含まれる Al 濃度が 2.0 at % 未満となる状態にすることが好ましい。ここで示した Al 濃度は、オージェ電子分光 (AES) と Ar スパッタリングによる深さ方向分析により、 $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$  程度の領域における平均的な酸化物厚さと Al 濃度の深さ方向分布を測定したときの、酸化物の厚さに相当する深さまでの範囲における Al 濃度の最大値とした。

Al 濃度が 2.0 at % 以上となると、局部的に微細構造を有する Zn 主体の酸化物が形成され難くなり、めっき表面の 70 % 以上の面積率で、微細構造を有する Zn 主体の酸化物を被覆することが困難となる。この結果、摺動特性、特に低面圧条件での摺動特性、化成処理性、接着接合性が低下する。

上述の Al 系酸化物状態を実現する為には、アルカリ性水溶液に接触させる方法が有効であるが、この場合、水溶液は pH が 11 以上、浴温を 50°C 以上とし、液との接触時間を 1 秒以上とすることが好ましい。上記範囲内の pH であれば溶液の種類に制限はなく、水酸化ナトリウムや水酸化ナトリウム系の脱脂剤などを用いることができる。

活性化処理は酸化処理の前に実施する必要があるが、溶融亜鉛めっき後に行われる調質圧延の前、後いずれで実施しても良い。ただし、調質圧延の後、活性化処理を施すと、圧延ロールにより押しつぶされ凹部となつた部分で Al 系酸化物が機械的に破壊されるため、凹部以外の凸部及び/または平坦部と Al 酸化物の除去量が異なる傾向がある。このため、活性化処理後の Al 酸化物量が、面内で不均一となり、引き続き行われる酸化処理が不均一となり十分な特性を得られない場合がある。

このため、めっき後、まず、活性化処理を施し、面内で均一に Al 酸化物を適正量除去した後、調質圧延を実施、引き続き酸化処理とするプロセスが好ましい。

本発明に係る溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに関するには、めっき浴中に Al が添加されていることが必要であるが、Al 以外の添加元素成分は特に限定されない。すなわち、Al の他に、Pb、Sb、Si、Sn、Mg、Mn、Ni、Ti、Li、Cu などが含有または添加されていても、本発明の効果が損なわれるものではない。また、酸化処理中に不純物が含まれることにより、P、S、N、B、Cl、Na、Mn、Ca、Mg、Ba、Sr、Si などが酸化物層中に微量取り込まれても、本発明の効果が損なわれるものではない。

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

#### (実施例)

板厚 0.8mm の冷延鋼板上に、溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。調質圧延前もしくは後に、活性化処理として、水酸化ナトリウム系脱脂剤、日本パーカライジング(株)製 FC-4370 溶液に所定時間接触させた。調質圧延及び活性化処理に引き続き、酸化物形成処理として、活性化処理を施した試料を、酢酸ナトリウム 3 水和物、硫酸第一鉄 7 水和物の添加量、pH を適宜変えた酸性溶液に 2 ~ 5 秒浸漬した。その後ロール絞りを行い、液量が 3 g/m<sup>2</sup> 以下となる様に調整した後、5 秒間大気中、室温にて放置した。また比較のため、上記活性化処理及び酸化物形成処理を行っていない、受け取りままの溶融亜鉛めっきと、活性化処理を行わずに酸化物形成処理を施した試験材も用意した。

以上の供試材について、プレス成形性試験として摺動特性の評価、また表面形態評価として、酸化物層の厚さ、酸化物の被覆率、微細凹凸形状の測定を行った。以下、特性評価方法、及び皮膜解析方法について記述する。

#### (1) プレス成形性 (摺動特性) 評価 (摩擦係数測定)

実施の形態 1 と同じ方法で、各供試材の摩擦係数を測定した。

#### (2) 酸化物層厚さの測定

オージェ電子分光法 (AES) を用い、Ar<sup>+</sup>スパッタリングと AES スペクトルの測定を繰り返すことで、めっき皮膜表面部分の組成の深さ方向分布を測定した。スパッタリングの時間から深さへの換算は、膜厚既知の SiO<sub>2</sub> 膜を測定して求めたスパッタリングレートにより行った。組成 (at%) は、各元素のオージェピーク強度から相対感度因子補正

により求めたが、コンタミネーションの影響を除くためにCは考慮に入れなかった。酸化物、水酸化物に起因するO濃度の深さ分布は表面近傍で高く、内部へ行くに従って低下して一定となる。最大値と一定値との和の1/2となる深さを、酸化物の厚さとした。平坦な部分の $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 程度の領域を分析の対象とし、任意の2~3点で測定した結果の平均値を平均酸化膜厚とした。

### (3) Zn主体の酸化物の面積率測定

Zn主体の酸化物の面積率を測定するために、走査電子顕微鏡(LEO社LE01530)を用い、加速電圧0.5kVでインレンズタイプの二次電子検出器を用いて低倍率の二次電子像を観察した。この観察条件で、Zn主体の酸化物が形成された部分は暗いコントラストとして、このような酸化物が形成されていない部分と明瞭に区別することができる。得られた二次電子像を画像処理ソフトウェアにより二値化し、暗い部分の面積率を求めてZn系酸化物の形成された面積率とした。

### (4) 酸化物の微細凹凸の形状及び粗さパラメータの測定

Zn系酸化物の微細凹凸が形成されていることは、走査電子顕微鏡(LEO社LE01530)を用い、加速電圧0.5kVで試料室内に設置されたEverhart-Thornly型の二次電子検出器を用いて高倍率の二次電子像を観察することにより確認した。

Zn系酸化物の表面粗さの計測は、電子線三次元粗さ解析装置(エリオニクス社製ERA-8800FE)を用いた。測定は加速電圧5kV、ワーキングディスタンス(作動距離)15mmにて行い、測定時の面内方向のサンプリング間隔は5nm以下とした(観察倍率は40000倍以上)。なお、電子線照射による帶電を避けるため金蒸着を施した。Zn系酸化物が存在する領域一箇所当たり電子線の走査方向から長さ $3\mu\text{m}$ 程度の450本以上の粗さ曲線を切出した。測定した場所は一試料当たり3箇所以上である。

上記の粗さ曲線から装置に付属の解析ソフトウェアを用いて、粗さ曲線の平均粗さ(Ra)と粗さ曲線の局部凹凸の平均間隔(S)を計算した。ここで、Ra、Sは、それぞれ、微細凹凸の粗さ、周期を評価するパラメータである。これらの一般的な定義に関しては、日本工業規格の「表面粗さ-用語」B-0660-1998等に記載されている。本発明例は、数 $\mu\text{m}$ の長さの粗さ曲線についての粗さパラメータであるが、そのRa、Sは、上記文献で定義される数式に従って計算されている。

電子線を試料表面に照射するとカーボン主体のコンタミネーションが成長し、それが測定データに現れる場合がある。この影響は今回のように測定領域が小さい場合顕著に

なりやすい。そこでデータ解析に当たっては、測定方向の長さ（約  $3\mu\text{m}$ ）の半分をカットオフ波長とする Spline ハイパーフィルターをかけて、この影響を除去した。本装置の較正には、米国の国立研究機関 NIST にトレーサブルな VLSI スタンダード社の SHS 薄膜段差スタンダード（段差 18nm、88nm、450nm）を用いた。

試験結果を表 6 に示す。表 6 に示す結果より、下記事項が明らかである。

No. 1～6 は、いずれも平坦部に形成された  $Z_n$  主体の酸化物の厚さ、面積率、及び微細凹凸形状が、本発明の範囲内に入っているため、摩擦係数が低い。

No. 7 は、 $Z_n$  主体酸化物の厚さ及び面積率は十分であるが、微細凹凸が適正に形成されていないため、摩擦係数の低下度合いは小さい。

No. 8 は、活性化処理を行っていないため、酸化物が十分に形成されなかつたものである。

供試材 No.	活性化処理	酸化処理		pH	平均酸化膜厚 (nm)	Zn主体酸化物 面積率(%)	摩擦係数	Zn主体酸化物の微細凹凸形状			備考
		酢酸ナトリウム 3水和物(g/l)	硫酸第一鉄 7水和物(g/l)					平坦部 Ra(nm)	S(nm)	Ra(nm)	
1	あり	40	0	1.5	28	91	0.176	71	540	82	780 本発明例
2	あり	40	0	2	24	93	0.167	45	421	47	433 本発明例
3	あり	40	0	2	18	91	0.160	11	168	52	612 本発明例
4	あり	40	40	2	21	96	0.156	13	124	13	131 本発明例
5	あり	40	80	2	23	95	0.162	5.2	42	4.6	46 本発明例
6	あり	40	0	3	17	98	0.169	4.2	113	49	523 本発明例
7	あり	20	0	4	13	92	0.182	2.3	53	23	421 比較例
8	なし	40	0	2	8	12	0.250	-	-	18	620 比較例
9	なし	なし	なし	5	-	0.281	1.3*	64*	1.6*	70*	70* 比較例

\* Zn主体酸化物ではなく、めつき表面にもとより存在する凹凸

## 請求の範囲

1. 実質的に $\alpha$ 相からなるめっき層と前記めっき層表面に存在する酸化物層とを有し、前記酸化物層は、その平均厚さが10nm以上であり、前記酸化物層は、原子濃度比で1を超えるZn/AI比を有するZn系酸化物層および原子濃度比で1未満のZn/AI比を有するAI系酸化物層からなる溶融亜鉛めっき鋼板。
2. 前記めっき層はその表面に凹部と凸部を有し、前記Zn系酸化物層が少なくともその凹部に存在する請求の範囲1に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。
3. 前記Zn系酸化物層は微細凹凸を有し、その微細凹凸は粗さ曲線の平均間隔(S)が1000nm以下、平均粗さ(Ra)が100nm以下である請求の範囲1に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。
4. 前記Zn系酸化物層はZn及びFeを含む酸化物を含み、1-50at%のFe/(Zn+Fe)で定義されるFe原子濃度比を有する請求の範囲1に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。
5. 前記Zn系酸化物層は、15%以上のめっき表面に占める面積率を有する請求の範囲1に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。
6. 前記酸化物層が、10-200nmの平均厚さを有する請求の範囲1に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。
7. 前記Zn系酸化物層が微細凹凸を有し、前記Zn系酸化物層が凸部と、凸部から囲まれる不連続な凹部で形成される網目状構造を有する請求の範囲1に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。
8. 前記Zn系酸化物層が、前記原子濃度比で4以上のZn/AI比を有する請求

の範囲 1 に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

9. 前記 Zn 系酸化物層が、 70 %以上のめっき表面に占める面積率を有する請求の範囲 8 に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

10. 前記 Zn 系酸化物層が、 調質圧延により形成されるめっき表面の凹部と、 凹部以外の凸部または平坦部に形成されている請求の範囲 8 に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

11. 前記 Zn 系酸化物層が、 Zn 及び Fe を含む酸化物を含み、 1 - 50 at% の  $Fe / (Zn + Fe)$  で定義される Fe 原子濃度比を有する請求の範囲 8 に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

12. 前記 Zn 系酸化物層が微細凹凸を有し、 前記 Zn 系酸化物層が凸部と、 凸部から囲まれる不連続な凹部で形成される網目状構造を有する請求の範囲 8 に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

13. 実質的に  $\eta$  相からなるめっき層と前記めっき層表面に存在する Fe を含む Zn 系酸化物層とを有し、  
前記 Zn 系酸化物層が、 1 ~ 50 % の  $Fe / (Fe + Zn)$  で定義される Fe 原子比率を有する溶融亜鉛めっき鋼板。

14. 前記 Zn 系酸化物が、 凸部と、 凸部より囲まれる不連続な凹部で形成される網目状構造からなる微細凹凸を有する請求の範囲 13 に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

15. 前記 Zn 系酸化物層が、 15 %以上のめっき表面に占める面積率を有する請求の範囲 13 に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

16. 実質的に  $\eta$  相からなるめっき層と前記めっき層表面に存在する Fe を含む Zn 系酸化物層とを有し、  
前記 Zn 系酸化物層が、 凸部と、 凸部より囲まれる不連続な凹部で形成される

網目状構造からなる微細凹凸を有する溶融亜鉛めっき鋼板。

17. 前記Zn系酸化物層が、10～1000nmの粗さ曲線の平均間隔(S)と4～100nmの平均粗さ(Ra)を有する請求の範囲16に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

18. 前記Zn系酸化物層が、70%以上のめっき表面に占める面積率を有する請求の範囲16に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

19. 前記Zn系酸化物層が、調質圧延により形成されるめっき表面の凹部以外の平坦部に形成されている請求の範囲16に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

20. 前記平坦部に形成されているZn系酸化物層が、10～500nmの粗さ曲線の平均間隔(S)と4～100nmの平均粗さ(Ra)を有する請求の範囲19に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

21. 鋼板に溶融亜鉛めっきを施し、溶融亜鉛めっき皮膜を形成する溶融亜鉛めっき工程；

溶融亜鉛めっき皮膜が形成された鋼板を調質圧延する調質圧延工程；

調質圧延された鋼板に、pH緩衝作用を有する酸性溶液に接触させ、水洗までの保持時間が1～30秒である酸化処理を行う酸化処理工程、

を有する溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

22. 前記調質圧延工程の前または後に、さらに、表面を活性化する活性化処理工程を有する請求の範囲21に記載の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

23. さらに、前記活性化処理工程により、前記酸化処理工程の前の表面酸化物層に含まれるAl系酸化物をAl濃度として20at%未満に制御する工程を有する請求の範囲22に記載の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

24. 前記活性化処理工程が、pH11以上、50℃以上のアルカリ性溶液に1秒

以上接触させることからなる請求の範囲 2 2 に記載の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

2 5 . 前記活性化処理工程が調質圧延する工程の前に行われる請求の範囲 2 2 に記載の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

2 6 . 前記酸性溶液が F e イオンを 1—2 0 0 g / l 含有する請求の範囲 2 1 に記載の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

2 7 . 鋼板に溶融亜鉛めっきを施し、溶融亜鉛めっき皮膜を形成する溶融亜鉛めっき工程；  
溶融亜鉛めっき皮膜が形成された鋼板を調質圧延する調質圧延工程；

調質圧延された鋼板に、 pH 緩衝作用を有し、 5 ~ 2.0 0 g / l の F e イオンを含む pH 1 ~ 3 の酸性溶液に接触させ、水洗までの保持時間が 1 ~ 3 0 秒である酸化処理を行う酸化処理工程、

前記調質圧延工程の前または後に、表面を活性化する活性化処理工程、  
を有する溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

2 8 . 鋼板に溶融亜鉛めっきを施し、溶融亜鉛めっき皮膜を形成する溶融亜鉛めっき工程；  
溶融亜鉛めっき皮膜が形成された鋼板を調質圧延する調質圧延工程；

調質圧延された鋼板に、 pH 緩衝作用を有し、 pH 1 ~ 5 の酸性溶液に接触させ、水洗までの保持時間が 1 — 3 0 秒である酸化処理を行う酸化処理工程、

前記調質圧延工程の前または後に、表面を活性化する活性化処理工程、  
を有する溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

1 / 2

図 1

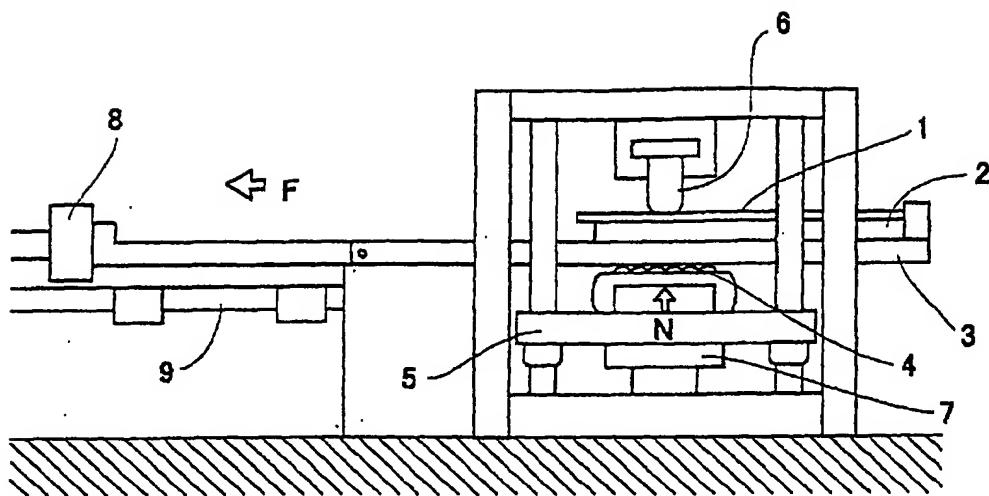
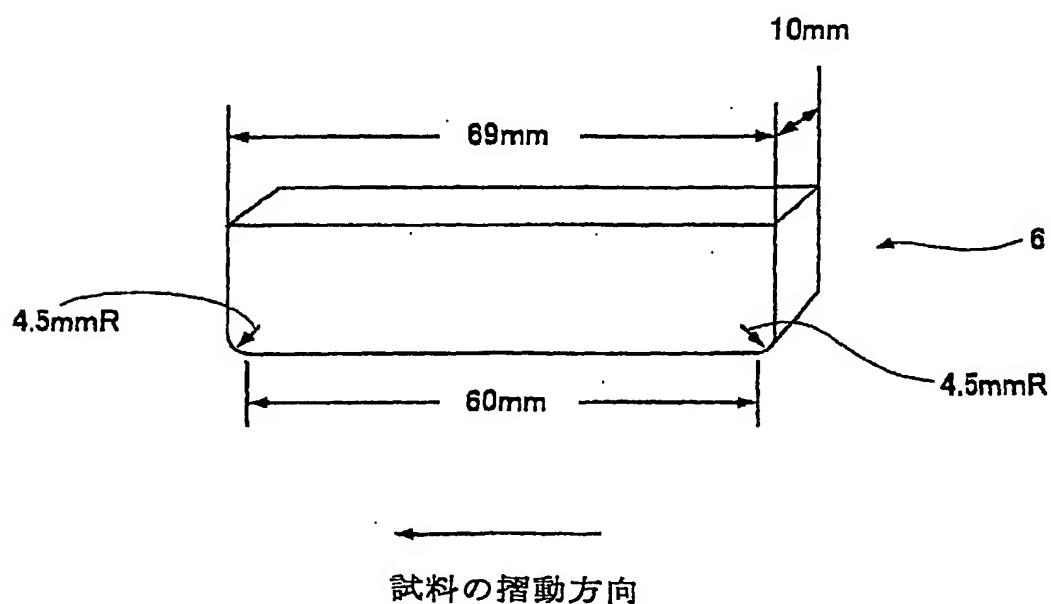


図 2



2 / 2

図 3

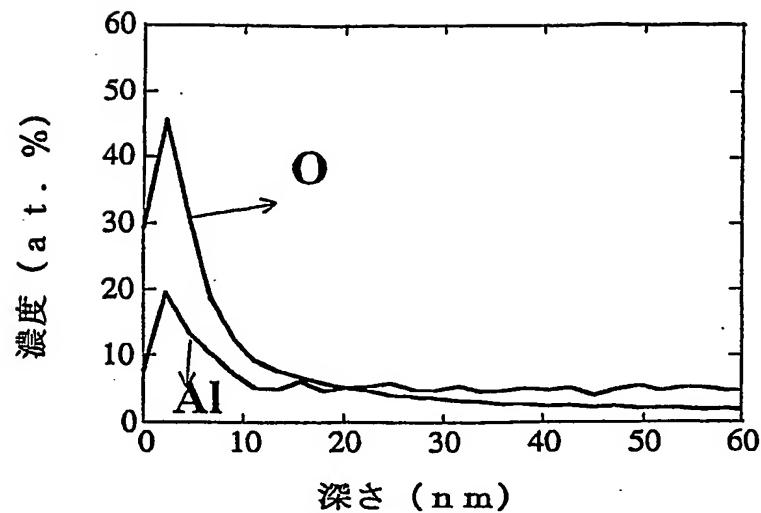


図 4

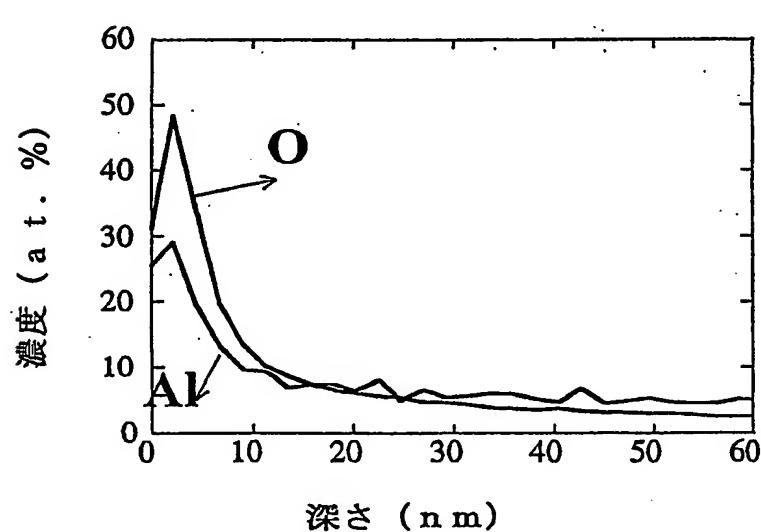
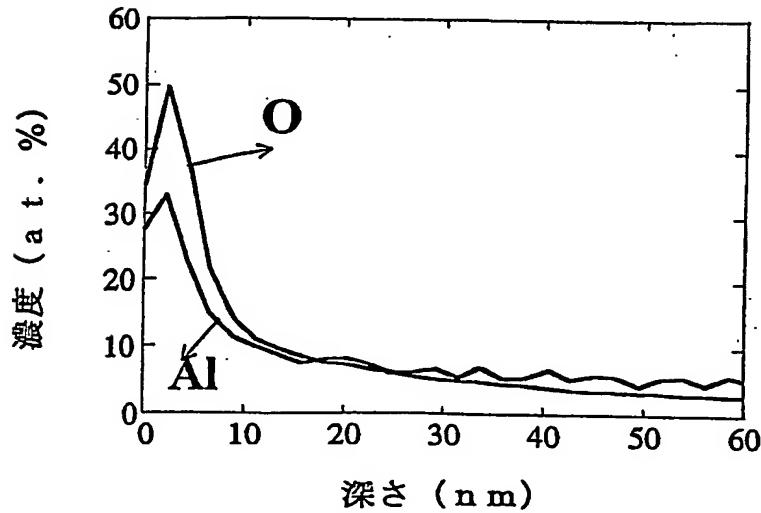


図 5



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP03/13281

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C2/06, C23C2/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C2/00-2/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-160358 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims; page 3, left column, line 46 to page 4, left column, line 7; page 4, right column, line 32 to page 5, left column, line 13; table 2 (Family: none)	1, 2, 4, 5, 6, 8-11, 13, 15 21, 22, 24-28
Y A	JP 2001-323358 A (NKK Corp.), 22 November, 2001 (22.11.01), Claims; page 4, left column, lines 48 to 50; page 6, left column, lines 44 to 48 (Family: none)	3, 7, 12, 14, 16-20, 23
Y A	JP 2001-323358 A (NKK Corp.), 22 November, 2001 (22.11.01), Claims; page 4, left column, lines 48 to 50; page 6, left column, lines 44 to 48 (Family: none)	6 3, 7, 12, 14, 16-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 January, 2004 (20.01.04)

Date of mailing of the international search report  
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/13281

**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-325689 A (Nippon Steel Corp.), 10 December, 1996 (10.12.96), Claims; page 3, left column, line 48 to right column, line 6; Figs. 1 to 4 (Family: none)	22, 24, 25, 27, 28
Y	WO 91/09152 A1 (Nippon Steel Corp.), 27 June, 1991 (27.06.91), Claims; page 11, lines 15 to 17 & DE 69027428 C2 & CA 2046288 A1 & AU 6888991 A & EP 456834 A1 & KR 9401032 B1 & US 5525431 A1 & JP 3-183797 A & JP 3-191091 A & JP 3-191092 A & JP 3-191093 A & JP 3-191094 A & JP 3-249180 A & JP 3-249181 A & JP 3-249182 A & JP 3-287785 A & JP 3-287787 A & JP 3-287788 A & JP 4-88176 A & JP 4-88196 A & JP 4-88197 A & JP 4-99882 A & JP 4-176877 A & JP 4-176878 A & JP 4-254590 A	21, 22, 24-28
A	JP 2000-328220 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 28 November, 2000 (28.11.00), Claims; page 4, left column, lines 5 to 8; page 5, left column, lines 16 to 27; table 1 (Family: none)	1-28
A	JP 5-65623 A (NKK Corp.), 19 March, 1993 (19.03.93), Claims; table 1 (Family: none)	1-28

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C 23 C 2/06, C 23 C 2/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C 23 C 2/00 - 2/40

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2000-160358 A (住友金属工業株式会社) 2000.06.13, 特許請求の範囲, 第3頁左欄第46行-第4頁左欄第7行, 第4頁右欄32行-第5頁左欄第13行, 表2 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 6, 8-11, 13, 15
Y		21, 22, 24-28
A		3, 7, 12, 14, 16-20, 23

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
20.01.2004国際調査報告の発送日  
03.2.2004国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号特許庁審査官（権限のある職員）  
小柳 健悟

4 E 3134

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 2001-323358 A (日本鋼管株式会社) 200 1. 11. 22, 特許請求の範囲, 第4頁左欄第48-50行, 第 6頁左欄第44-48行 (ファミリーなし)	6
A		3, 7, 12, 14, 16-20
Y	JP 8-325689 A (新日本製鐵株式会社) 1996. 1 2. 10, 特許請求の範囲, 第3頁左欄第48行-第3頁右欄第6 行, 図1-4 (ファミリーなし)	22, 24, 25, 27, 28
Y	WO 91/09152 A1 (新日本製鐵株式会社) 1991. 06. 27, 請求の範囲, 第11頁第15-17行 & DE 69027428 C2 & CA 2046288 A1 & AU 6888991 A & EP 456834 A1 & KR 9401032 B1 & US 552543 1 A1 & JP 3-183797 A & JP 3-19 1091 A & JP 3-191092 A & JP 3- 191093 A & JP 3-191094 A & JP 3-249180 A & JP 3-249181 A & J P 3-249182 A & JP 3-287785 A & JP 3-287787 A & JP 3-287788 A & JP 4-88176 A & JP 4-88196 A & JP 4-88197 A & JP 4-99882 A & JP 4-176877 A & JP 4-176878 A & JP 4-254590 A	21, 22, 24-28
A	JP 2000-328220 A (住友金属工業株式会社) 20 00. 11. 28, 特許請求の範囲, 第4頁左欄第5-8行, 第5 頁左欄第16-27行, 表1 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 5-65623 A (日本鋼管株式会社) 1993. 03. 19, 特許請求の範囲, 表1 (ファミリーなし)	1-28